Diffusion
in Systemen von geschmolzenen Salzen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät Sektion II

der

Kgl. Bayerischen Ludwig-Maximilians-Universität

zu

ACAD. LUDD. BAT. BIBL.

München

vorgelegt von

Leonard Hubert Harrison

aus

Christchurch, Neu-Seeland.

Freiburg i. B.
Speyer & Kaerner, Universitätsbuchhandlung.
1911.

20. Dezember 1910.

Referent: **Exz. Geh. Rat Prof. Dr. A. v. Baeyer.**

Druck von A. Bonz' Erben in Stuttgart.

Inhalt.

I. Einleitung.
II. Diffusion bei hohen Temperaturen.
III. Die mathematische Entwicklung.
Anwendung der Stefanschen Ableitung des Fickschen Gesetzes auf die Wahl der experimentellen Bedingungen.
IV. Allgemeiner Umriss der Methode.
V. Apparat und Versuchsmethode.
1. Heizung.
2. Vorbereitungen, Analysen usw.
3. Die Diffusionsröhren.
4. Die Berechnungsmethode.
VI. Tabellen und Resultate.
VII. Diskussion der Resultate.
1. Die Bedeutung der Diffusionskurven.
2. Einfluss der Temperatur.
3. Allgemeine Bemerkungen.
a) Lösungsmittel.
b) Gelöste Substanz.
4. Theoretische Behandlung der Koeffizienten.
VIII. Zusammenfassung.

I. Einleitung.

Obgleich die älteren Chemiker gelegentlich die Diffusion erwähnen, so war es nicht vor 1850, dass der Vorgang zum erstenmal systematisch untersucht wurde. Graham[1] veröffentlichte 1850 die erste seiner Untersuchungen über diesen Gegenstand und seit seiner Zeit sind zahllose Arbeiten auf diesem Gebiet unternommen worden und im Falle der wässrigen Lösungen zumindest, ist der Vorgang experimentell und mathematisch untersucht worden. Das von Graham benutzte Verfahren wird hier erwähnt, weil die einfache Methode, deren er sich bediente, besonders zweckmässig ist zur Anwendung auf das Studium des Vorgangs im Falle von Substanzen bei hohen Temperaturen, bei denen ein komplizierter Apparat nicht verwendbar ist. Graham befasste sich nur mit Stoffen in wässrigen Lösungen und in der Tat ist praktisch die gesamte bisher unternommene Arbeit über die Diffusion auf wässrige Lösungen beschränkt. Die Arbeit über Metalldiffusion ist besonderer Art und wird später erwähnt werden.

Auf den Boden eines grossen zylindrischen Gefässes brachte Graham eine Schicht der Lösung — in der Regel die wässrige Lösung eines anorganischen Salzes — und darüber wurde dann vorsichtig eine lange Säule reinen Wassers gebracht. Das ganze System wurde dann einige Zeit bei konstanter Temperatur ruhig stehen gelassen. Nach einem gemessenen Zeitraum wurde die Flüssigkeit schichtenweise mittels eines Hebers entnommen und jede einzelne Horizontal-

[1] Graham. Lieb. Ann. 77. 56. 1851. 80. 197. 1851. 21. 1. 1862. Phil. Trans. 140 I (1 u. 11) 805. 1850. 141 II 483. 1851. 151. 183. 1861.

schicht auf ihren Gehalt an Gelöstem analysiert. Durch Bestimmung der Höhe bis zu welcher zwei verschiedene Salze in einer gegebenen Zeit unter genau den gleichen Bedingungen diffundiert sind, kann man sich einen Begriff von den relativen Diffusionsgeschwindigkeiten machen. Verschiedene Schwierigkeiten wirken der Genauigkeit der Versuche bei Diffusionsarbeiten entgegen. Die Temperatur muss während eines beträchtlichen Zeitraumes konstant gehalten werden; das reine Lösungsmittel muss vorsichtig über die Lösungsschicht gebracht werden, um mechanische Vermischung zu vermeiden; die Trennungsfläche muss zu Anfang so eben und scharf bestimmt, wie möglich sein; überdies muss das ganze System während einer langen Zeit vor Erschütterung und Stoss geschützt sein. Die geringsten mechanischen Bewegungen oder störenden Einflüsse zusammen mit Änderungen der Temperatur bewirken die Entstehung von Strömungen in der Flüssigkeit, die einen sehr starken beschleunigenden Einfluss auf die Wanderungsgeschwindigkeit der gelösten Teilchen ausüben und die Ergebnisse wertlos gestalten. Die letztere Fehlerquelle, die sich natürlich nur in Systemen geltend macht, welche immer flüssig sind, tritt bei der Entnahme der Schichten zur Analyse nach Beendigung des Versuchs auf. Um die von mechanischen Ursachen herrührenden Fehler auf ein Mindestmass zu beschränken, haben spätere Beobachter verschiedene Methoden zur Bestimmung des Betrags der Diffusion ohne Störung der Flüssigkeit selbst, benutzt. In diesen Fällen wird von der Änderung des physikalischen Charakters der Flüssigkeit beim Fortschreiten der Diffusion Gebrauch gemacht. Weber[1] z. B. mass die Änderung der elektromotorischen Kraft zwischen zwei in der Lösung angebrachten Zinkblechen, während die Diffusion fortschritt. Thovert[2], Wiedeburg[3] und andere haben optische Methoden benutzt, indem sie z. B. die Änderung refraktometrischen Eigenschaften verfolgten und die Konzentration verschiedener Schichten als

[1] Weber. Wied. Ann. 7. 469. 1879.
[2] Thovert. Compt. Rendus. 133. 1197. 1901. 134. 594. 1902.
[3] Wiedeburg. W. A. 41. 675. 1890.

Funktion der betreffenden physikalischen Konstante ausdrückten. Verschiedene Modifikationen dieser Methoden sind für wässrige Lösungen benutzt worden.

Fick[1] und Stefan[2] haben die mathematische Theorie der Diffusion entwickelt, während später Nernst[3] die Theorie in ihrer Beziehung zum osmotischen Druck und der Jonenbewegung ausgearbeitet hat. Ficks Diffusionsgesetz, das sich auf einen Vergleich des Diffusionsvorganges mit den Erscheinungen der Wärmeleitungen gründet, ist das Grundgesetz, welches eine wahre Messung des Diffusionsprozesses zuerst ermöglichte. Dieses Gesetz ist es, das von allen späteren Forschern übernommen und so entwickelt worden ist, dass es sich den Forderungen und Bedingungen ihrer eigenen individuellen Versuchsmethoden anpasste. Die Stefansche Entwicklung des Gesetzes wird die Grundlage für die Berechnungen in den folgenden Versuchen sein.

Zwecks Vergleich mit den im folgenden beschriebenen Experimenten wird es gut sein, die allgemeinen für wässrige Lösungen enthaltenen Ergebnisse zu erwähnen. Verschiedene Stoffe zeigen sehr verschiedene Diffusionsgeschwindigkeiten. Der Vorgang wird durch Temperaturerhöhung stark beschleunigt, während entgegen dem Gesetz von Fick, die Diffusionskonstante eine geringe Änderung mit der Konzentration der benutzten Lösung aufweist, indem sie in manchen Fällen mit der Verdünnung zu-, in anderen abnimmt. Die Diffusion in anderen gewöhnlichen Lösungsmitteln, wie z. B. in Alkohol, zeigt ähnliche Eigenschaften. Das Bestehen verschiedener Beziehungen zwischen der Diffusionskonstante und anderen chemischen und physikalischen Konstanten — dem Molekulargewicht, dem spezifischen Gewicht und der Leitfähigkeit ist behauptet worden, aber es scheint nichts von sehr allgemeiner Natur bewiesen zu sein.

---

[1] Fick. Pogg. Ann. 94. 59. 1855.
[2] Stefan. Wien. Berichte. 78. 957. 1878. 79. 167. 1879.
[3] Nernst. Zeit. für phys. Ch. 2. 613. 1888.

II. Diffusion bei hohen Temperaturen.

Wendet man seine Aufmerksamkeit den Arbeiten bei hohen Temperaturen zu, so findet man verhältnismässig wenig Daten. Der Mangel von Arbeiten rührt zum Teil von den experimentellen Schwierigkeiten der Messung; vor allem hat die sorgfältige Regulierung der Temperatur die Aufgabe schwierig gestaltet. Die Diffusion von Metallen in Metalle ist das einzige Gebiet auf dem viel Arbeit ausgeführt worden ist. Die Analogie zwischen Metallegierungen und Salzlösungen ist seit langem erkannt worden und in den letzten Jahren hat sie im Lichte der modernen Anschauungen über Lösungen besondere Wichtigkeit erlangt.

Von den Arbeiten über Metalle und von den Arbeiten bei hohen Temperaturen seien besonders diejenigen von Roberts-Austen[1] und Meyer[2] erwähnt. Ein Umriss ihrer Resultate mag hier gegeben werden, da ihre Arbeitsbedingungen, denjenigen, die im Falle der Salze beschrieben werden sollen, am nächsten kommen. Guthrie[3] hatte früher die Diffusion verschiedener Metalle in Quecksilber untersucht und er zeichnete Kurven, um die Geschwindigkeit der Atom- und Molekülдiffusion dieser Metalle in Quecksilber darzustellen. Humphreys[4] schliesst 1896 ebenfalls, aus Versuchen über das Eindringen von Zink, Blei, Zinn, Wismut, Silber und Kupfer in Quecksilber, dass die Metalle um so schneller diffundieren, je näher sie im periodischen System dem Quecksilber stehen.

Meyer mass die Diffusion von Zink, Kadmium und Blei aus $^1/_{10}$prozentigen Lösungen dieser Metalle in Quecksilber, in reines Quecksilber. Er bediente sich einer besonderen elektrischen Methode, die sich zu anderen Diffusionsversuchen nicht verwenden lässt. Aus seinen Ergebnissen folgert er,

---

[1] Roberts-Austen. Proc. Roy. soc. 49. 281. 1896. 67. 101. 1900. Phil. Trans. 187. 383. 1896.

[2] Meyer. Wied. Ann 61. 225. 1897. 64. 152. 1898.

[3] Guthrie. Phil. Magazine. 16. 321. 1883.

[4] Humphreys. Trans. Chem. soc. 69. 243. 1896.

dass Elemente von hohem Atomgewicht in Quecksilber langsam diffundieren, aber er findet keine allgemein gültige Regel. Die Diffusionskonstante erweist sich proportional dem spezifischen Gewicht[1], doch wird dies durch spätere Arbeiten nicht aufrecht erhalten. Roberts-Austen arbeitete bei hohen Temperaturen (400—500°) und bestimmte die Diffusion von Gold, Platin und Radium in Blei als Lösungsmittel. In ähnlicher Weise wurden Zinn und Wismut als Lösungsmittel für einige der schweren Metalle — Ag, Pb, Au — benutzt. Das Lösungsmittelmetall wurde entweder in einem Bad von geschmolzenem Metall oder in einem durch einen Gasbrenner geheizten Luftbad geschmolzen erhalten. Mit solchen Apparaten war es schwierig, für längere Zeiten gleichmässige Temperaturen zu erhalten. Das Edelmetall diffundierte aufwärts in Zylinder von reinem Lösungsmittelmetall, aus Legierungen, die zu Anfang etwa 20—30% des diffundierenden Metalls enthielten. Nach einer bestimmten Zeit wurde der Vorgang unterbrochen, die Röhren sorgfältig entfernt und der Inhalt erstarren gelassen. Jede Säule wurde dann in Teile geschnitten und jeder Teil analysiert. Kennt man 2 h, die Höhe, bis zu der die ursprüngliche Legierung reichte, und die prozentuelle Zusammensetzung aufeinander folgenden Abteilungen von der Höhe h, nach der Zeit t, so kann man den Diffusionskoeffizienten bestimmen. Die allgemeinen Resultate zeigen, dass Metalle ebenso diffundieren, wie Salze in Wasser. Der Temperaturkoeffizient ist indessen im Vergleich zu demjenigen in wässriger Lösung sehr klein. Metalle diffundieren in metallischen Lösungsmitteln um so rascher, je niedriger das spezifische Gewicht der letzteren ist, während sich das Verhältnis der Diffusionskoeffizienten zweier diffundierender Metalle für verschiedene Medien als konstant erweist. Das Ficksche Gesetz zeigt sich ebenso gut erfüllt wie in wässrigen Lösungen.

Professor Lorenz stellte mir die Aufgabe, die Diffusionen in geschmolzenen Salzen zu bestimmen, weil hierüber noch

[1] v. Wogau. Dissertation Freiburg. Ann. d. Physik. 23. 345. 1908.

keine Angaben in der Literatur vorliegen, und dieselben aber in Zusammenhang mit den Bestimmungen von anderen Eigenschaften für die Erkenntnis der Natur der geschmolzenen Salze von Wichtigkeit sind.

Der allgemeine Umriss der benutzten Methode ähnelt demjenigen der Roberts-Austenschen. Bei seinen Berechnungen verwendet er eine von Stefan[1] herrührende Entwicklung des Fickschen Gesetzes, die so abgeändert ist, dass sie sich seinen Versuchen anpasst. Die Stefansche Arbeit bildet die Grundlage der Berechnungen in der folgenden Arbeit, wo ein geschmolzenes Salz aufwärts in ein zweites, als Lösungsmittel wirkendes, geschmolzenes Salz diffundiert. In diesem Falle schien es vorteilhaft, mit ziemlich kurzen Zeiträumen zu arbeiten, um einer besseren Temperaturregulierung sicher zu sein; auch ist es besser, wenn man es mit ziemlich kurzen Flüssigkeitssäulen zu tun hat und wenn man die Diffusion weit vor sich gehen lässt, wodurch Ungenauigkeiten durch anfängliche Störungen vermieden und die Analyse erleichtert wird. Die Stefanschen Annahmen über gewisse Eigenschaften von Diffussionswellen müssen angewendet werden, um die von ihm berechneten numerischen Tabellen zur Auswertung der Diffusionskoeffizienten auf irgend einen speziellen Fall anwendbar zu machen. Es war dann bequem, unsere Grössen, Längen und Zeiten so zu wählen, dass seine Tabellen angewendet werden konnten. Es wird zweckmässig sein, die Tabellen hier zu erklären, wie auch die Änderungen, denen sie in unseren Fällen unterliegen und seine Resultate auf die Wahl der obigen Grössen anzuwenden.

III. Anwendung der Stefanschen Ableitung des Fickschen Gesetzes, auf die Wahl der experimentellen Bedingungen im Falle der geschmolzenen Salze.

Die im Jahre 1855 angestellte Ficksche[2] Verallgemeinerung war der erste Versuch einer mathematischen

[1] Roberts-Austen. Phil. Trans. 187. 383. 1896. Stefan. Wien. Ber. 79. 167. 1879.

[2] Fick. Pogg. Ann. 94. 51. 1855.

Behandlung der Gesetze, die die Diffusion beherrschen. Es ist das sogenannte Ficksche Gesetz, das bis auf den heutigen Tag benutzt worden ist, relative Diffusionsgeschwindigkeiten zu bestimmen und das, für besondere Bedingungen auf verschiedene Weise entwickelt, die Grundlage aller mathematischen Entwicklungen dieses Gegenstandes bildet.

Nehmen wir an, die Konzentration u in jeder Horizontalschicht sei konstant und sie sei eine Funktion nur von der Höhe x der Schicht über dem Boden des Zylinders und von der Zeit; u nimmt vom Boden des Zylinders aus nach oben zu ab. Die Richtung der abnehmenden Konzentration wählen wir als die x-Achse.

Das Gesetz besagt dann, dass die Salzmenge dS, welche durch den Querschnitt q in der Zeit dt diffundiert, durch die Gleichung gegeben wird:

$$dS = -K \cdot q \frac{du}{dx} \cdot dt \cdot \text{----------} (1)$$

$\frac{du}{dx}$ bedeutet den Konzentrationsabfall an dem Punkte, an dem q gewählt worden ist — denn die Konzentration ist u im Punkte x und (u + du) in der nächst höheren Fläche (x + dx) und infolgedessen beträgt der Konzentrationsabfall $\frac{du}{dx} \cdot K$ wird der Diffusionskoeffizient genannt und bedeutet die Menge der diffundierenden Substanz, die in der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit hindurch diffundieren würde, wenn zwischen zwei von einander um 1 cm entfernten Querschnitten dauernd die Konzentrationsdifferenz 1 aufrechterhalten bliebe. K hängt nur von dem verwendeten gelösten Stoff und Lösungsmittel ab und ist für jedes einzelne Salz eine charakteristische Grösse.

Wenn wir q als konstant, d. h. das Gefäss als zylindrisch betrachten, und u, zu einer beliebigen Zeit t, als Funktion nur einer Raumkoordinate, so können wir aus (1) die Differentialgleichung

$$\frac{\delta u}{\delta t} = K \frac{\delta^2 u}{\delta x^2} \cdot \text{----------} (2)$$

ableiten. Dies ist die allgemein als Grundlage der numerischen

Berechnungen benutzte Gleichung; allgemeine Lösungen derselben werden dann auf besondere Art entwickelt, um den verschiedenen Versuchsbedingungen zu entsprechen.

Ein Diffusionszylinder habe die Höhe 2h und nehmen wir an, die untere Hälfte sei mit einer Lösung von der Konzentration u und die obere Hälfte mit einer Lösung von einer niedrigeren Konzentration gefüllt. Die beiden Enden des Zylinders seien während des Versuchs verschlossen und die x-Achse werde von der Trennungfläche, d. h. von dem Mittelpunkt des Zylinders aus gerechnet[1]. Dann ist die Spezialösung der Gleichung für diese Bedingungen

$$u = \frac{u_0 + v_0}{2} - 2\,\frac{u_0 - v_0}{\pi} \sum_{0}^{p}{}^{\infty} \frac{1}{2p+1}\, \sin\overline{2p+1}\cdot\frac{\pi}{2}\cdot\frac{x}{h}\cdot e^{-\left(\frac{2p+1}{2}\cdot\frac{\pi}{h}\cdot\right)^2 Kt}.$$

Wenn die beiden Enden unendlich weit von einander entfernt liegen, während der Mittelpunkt bestimmt ist,

$$u = v_0 + \frac{u_0 - v_0}{\sqrt{\pi}} \int_{\frac{x}{2\sqrt{kt}}}^{\infty} e^{-\beta^2}\cdot d\beta$$

Wenn v = o, d. h. wenn ein reines Lösungsmittel über der Lösung liegt:

$$u = \frac{u_0}{\sqrt{\pi}} \int_{\frac{x}{2\sqrt{kt}}}^{\infty} e^{-\beta^2}\cdot d\beta$$

u ist die Konzentration in der Fläche, die sich in der Entfernung x von der Berührungsfläche befindet. Wenn wir nun die Berührungsfläche der beiden unendlich langen Säulen um eine Strecke, 4h, tiefer gelegt hätten (in die untere Schicht), so würde der von uns betrachtete Punkt jetzt in einer Höhe von 4h + x über der Berührungsfläche liegen. Die Konzentration, die er von der darunter liegenden Lösung erhalten haben würde, wird daher gefunden, indem man x in der obigen Gleichung durch x + 4h ersetzt, also[2]

---

[1] Wiedeburg. W. A. 41. 675. 1891.

[2] Stefan. loc. cit.

$$u_1 = \frac{u_0}{\sqrt{\pi}} \int_{\frac{x+4h}{2\sqrt{kt}}}^{\infty} e^{-\beta^2} \cdot d\beta$$

u_1 ist der Teil der tatsächlichen Konzentration u, welcher durch denjenigen Teil der Lösung bewirkt wird, der unterhalb einer Tiefe von 4h unter der Berührungsfläche liegt. Wenn nun unter diesem Punkt kein Salz vorhanden ist, so wird die Konzentration c im Punkte x sein:

$$c = u - u_1 = \frac{u_0}{\sqrt{\pi}} \int_{\frac{x}{2\sqrt{kt}}}^{\infty} e^{-\beta^2} \cdot d\beta - \frac{u_0}{\sqrt{\pi}} \int_{\frac{x+4h}{2\sqrt{kt}}}^{\infty} e^{-\beta^2} \cdot d\beta \quad \ldots\ldots\ldots (3)$$

c bedeutet dann die Konzentration zur Zeit t in einer Fläche, welche in einer Höhe x über der oberen Oberfläche einer Lösungssäule von der Höhe 4h sich befindet, die zwischen zwei unendlich langen Säulen von (anfänglich) reinem Lösungsmittel geschaltet sind. Auf beiden Seiten des Mittelpunktes der Lösungssäule ist das System symmetrisch, da der untere Teil das Spiegelbild der oberen Hälfte ist.

Um diese Betrachtungen auf Säulen von endlicher Länge anzuwenden, macht Stefan (loc. cit.) von den Prinzipien der Reflexion und Superposition Gebrauch, welche der Diffusionswelle in Gemeinschaft mit anderen Wellenbewegungen zukommen. Wenn die Vorwärtsbewegung eines Teilchens durch eine Wand oder Oberfläche gehemmt wird, z. B. durch den Boden eines Diffusionsgefässes, so können wir annehmen, dass jedes Teilchen, sobald es an die Wand gelangt, vollständig reflektiert wird, und wandert jetzt geradeso wie vorher, nur in der entgegengesetzten Richtung. Das Resultat ist, dass ein gegebenes Volum der Flüssigkeit zu einer beliebigen Zeit t Teilchen enthält, die zum Teil von den sich vorwärts bewegenden Wellen herstammen, während der Rest von den reflektierten Wellen herrührt. Ferner zieht Stefan den Einfluss einer Wand in Betracht, indem er, wie bei der Reflexion von Wellen, annimmt, dass die Wirkung die gleiche ist, als ob die Flüssigkeitssäule hinter der Wand fortgesetzt

wäre, und als ob dieser Teil hinter der Wand das genaue Spiegelbild des Teils vor der Wand wäre, d. h. als ob das System auf beiden Seiten der Wand symmetrisch wäre.

Wenden wir dies nun auf obige Betrachtungen an, so würde c in Gleichung (3) die Konzentration in einer in der Entfernung x liegenden Fläche zur Zeit t darstellen, wenn am Anfang eine Lösung von der Konzentration u am Boden des Zylinders bis zu einer Höhe 2h läge und darüber sich eine Säule von reinem Lösungsmittel in die Unendlichkeit erstreckte. Wenn wir so c für verschiedene Flächen kennen, können wir die vom Boden aus diffundierenden Mengen der Substanz in Schichten von der Höhe h finden durch Kenntnis von Integralen von der Form

$$F = \int_{nh}^{(n+1)h} c \cdot dx$$

Durch Auswertung solcher Integrale und indem er dem Bruch $\frac{h}{2\sqrt{k\,t}}$ die Werte 0,10, 0,11, 0,12 . . . . . 0,60 erteilte, berechnete Stefan den theoretischen Salzgehalt in aufeinanderfolgenden Schichten je von der Höhe h in einem Diffusionszylinder, in dem zu Anfang unter einer unendlich hohen Säule reinen Lösungsmittels zwei Schichten Lösung, jede von der Höhe h, lagen; und um die Frage zu vereinfachen, nimmt er an, dass in diesen beiden Schichten von Lösung ursprünglich 10000 Teile der gelösten Substanz vorhanden waren.

Es sei z. B. $\frac{h}{2\sqrt{k\,t}}$ gleich 0,20. Dann ersehen wir aus den Tabellen, dass nach einer Zeit t die 10000 Teile, die ursprünglich alle in den beiden Bodenschichten des Zylinders enthalten waren, so verteilt sind, dass sich in der untersten Schicht jetzt nur noch 2117 Teile, in der zweiten Schicht 1970 und in den folgenden resp. 1708, 1378, 1035, 793, 476, 284, 159, 83, 40, 18, 8, 3 und 1 Teile finden, und in den höheren Schichten sind noch Bruchteile von einem Teil, welche vernachlässigt worden sind.

Um die Tabellen der Verwendung für kürzere Säulen anzupassen, müssen wir vom Reflexionsprinzip Gebrauch machen und annehmen, dass die obere Oberfläche wie eine reflektierende Wand wirkt. Nehmen wir z. B. an, die Gesamthöhe des Zylinders betrüge nur 8h oder das Vierfache der Höhe, bis zu der sich die Lösung ursprünglich erstreckte. Dann haben wir, für den Fall dass $\frac{h}{2\sqrt{kt}} = 0{,}20$ ist, für die Zahl der Teile in jeder Schicht:

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
2117	1970	1708	1378	1035	793	476	284
	1	3	8	18	40	83	159
2117	1971	1711	1386	1053	833	559	443

d. h. die Menge Salz z. B. der 4. Schicht besteht aus 1378 Teilen, die sie von der vorwärts schreitenden Welle empfängt, plus 8 Teilen, die sie von der reflektierenden Welle erhält. Diese 8 Teile sind diejenige Menge Salz, die sich in der 13. Schicht vorfinden würde, falls der Zylinder unendlich lang gewesen wäre.

In der folgenden Arbeit sind die Tabellen so abgeändert, je nachdem die ganze Säule aus 8, 10 oder 12 Schichten besteht, unter der Annahme, dass die Gesamtzahl aller vorhandenen Teile 1000 beträgt. Dann können wir umgekehrt wie oben, wenn wir z. B. durch Analyse finden, dass der Gehalt der 2. Schicht einer aus 8 Schichten bestehenden Säule 197 beträgt, falls der Gesamtgehalt der Säule gleich 1000 ist, schliessen, dass $\frac{h}{2\sqrt{kt}} = 0{,}20$ ist. Wenn die Zahl der gefundenen Teile zwischen der Zahl der theoretisch geforderten Teile für (etwa) $\frac{h}{2\sqrt{kt}} = 0{,}19$ und $\frac{h}{2\sqrt{kt}} = 0{,}20$ liegt, können wir den zwischen liegenden wahren Wert von $\frac{h}{2\sqrt{kt}}$ durch Interpolation finden. Der mittlere Wert von $\frac{h}{2\sqrt{kt}}$ aus allen Schichten wird als der richtige Wert angenommen.

Wenn wir nun 2h, die Höhe der ursprünglichen Lösung und auch t kennen, so können wir k finden.

k in den folgenden Versuchen variiert zwischen 2 und 6. Es ist bequem, wenn der Wert von $\frac{h}{2\sqrt{kt}}$ innerhalb der Grenzen 0,10 und 0,40 liegt. In solchen Fällen ist der Vorgang, mit kurzen Säulen, ziemlich weit vorgeschritten, wie aus den Tabellen entnommen werden kann — da aufeinanderfolgende Schichten nicht sehr verschiedene Konzentrationen haben. Die Zeit t in den Ergebnissen in Tagen ausgedrückt, kann bequem 12 bis 60 Stunden betragen. In Anbetracht all dieser Erwägungen wurden in der Regel Zeiten von ungefähr 20 Stunden gewählt und die Höhe h bewegte sich zwischen ungefähr 0,5 und 1 cm. Die Wahl der Grössen innerhalb dieser Grenzen gab bequeme Zahlen für $\frac{h}{2\sqrt{kt}}$.

IV. Allgemeiner Umriss der Methode.

In den folgenden Versuchen ist die Messung der Diffusionsgeschwindigkeit eines geschmolzenen Salzes angestrebt worden. Als Medium diente ein zweites geschmolzenes Salz und die Diffusion erfolgte aus einer 5—10 prozentigen Lösung des diffundierenden Salzes in dieses Medium hinein. Es wird z. B. Silbernitrat mit Kaliumnitrat zusammengeschmolzen, so dass eine etwa 5 prozentige Lösung des ersteren in letzterem entsteht, diese Lösung wird in einen Diffusionszylinder gebracht, geschmolzen und ihre Höhe festgestellt. Diese Höhe ist 2h in dem Ausdruck $\frac{h}{2\sqrt{kt}}$. Über diese Schicht kommt nun eine weitere Schicht von reinem KNO_3, welches dem $AgNO_3$ als Diffusionsmedium dient. Das Ganze wird für eine bestimmte Zeit t über dem Schmelzort gehalten. Es wird dann erstarren gelassen, die Säule wird in Schichten analysiert und die mittleren Konzentrationen der Schichten in Kurvenpapier gegen die Längen der Säulen oder häufiger gegen die Gewichte der Schichten aufgetragen. Aus den so erhaltenen Daten für die Durchschnittskonzentrationen aufeinanderfolgender gleicher Schichten zusammen mit der

Kenntnis von h und t können wir k finden. Es ist bei der Anwendung der Stefanschen Tabellen nur notwendig, jede der Konzentrationen der gleichen Schichten durch eine solche Zahl zu dividieren, dass die Zahlen, welche den Gesamtgehalt an diffundierender Substanz darstellen, nach der Addition gleich 1000 werden.

Die Versuche werden grösstenteils mit Nitraten und Chloriden angestellt. Auch für Bromide und Jodide sind Daten angeführt. In den ersten Versuchen diffundierte das diffundierende Salz, z. B. ein Chlorid, in ein Salz mit dem gleichen Anion, also ein Chlorid. Daher war nur das diffundierende Kation verschieden, z. B. AgCl in KCl, $AgNO_3$ in KNO_3. Hier ist das Anion in Lösungsmittel und Gelöstem das gleiche. Danach wurden Versuche ausgeführt, in denen Lösungsmittel und Gelöstes das Kation gemeinsam hatten, z. B. KBr in KNO_3, KJ in KNO_3.

V. Apparat und Versuchungsmethode.

1. Die Heizung.

Besondere Sorgfalt erfordert die Auswahl des Heizapparates. Es ist vorteilhaft, wenn der Ofen bei verschiedenen Punkten eine leichte Regulierung gestattet und es ist durchaus erforderlich, dass er für eine beträchtliche Zeit auf praktisch konstanter Temperatur zu erhalten ist. Es ist auch, wie Roberts-Austen[1] gezeigt hat, besser, nicht allein von Unterschieden in der Flüssigkeitsdichte zur Verhütung von Konvektionsströmen abhängig zu sein, sondern ein schwach abgestuftes Temperaturbad zu haben, in dem die Diffusionsröhren so angebracht sind, dass sie oben etwas heisser sind.

Der verwendete Ofen ist von der Art des von Hevesy und Lorenz (in der Zeitschrift für Elektrochemie 16, 185, 1910) beschriebenen Thermostaten-Ofens. Bei sorgfältiger Anordnung kann dieser Ofen so reguliert werden, dass er ausserordentlich günstige Ergebnisse liefert. Ein (ungefähr

[1] Roberts-Austen. Phil. Trans. 187. 390. 1896.

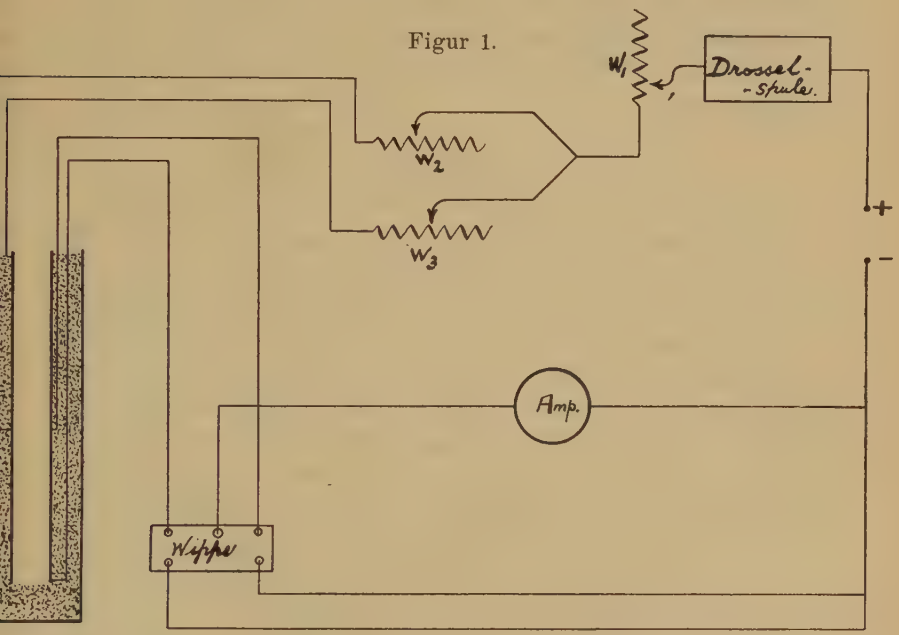
1 m langes) Eisenrohr von ca. 5—6 cm Durchmesser, wird mit einer dünnen Schicht von Asbestpapier überdeckt und dann in vier getrennten Teilen mit reinem Nickeldraht umwunden, der elektrisch geheizt wird. Der verwendete Draht ist der besonders reine Nickeldraht, der mit einer isolierenden Hülle von Asbest umklöppelt ist. Dieser Draht bewährte sich glänzend für unsere Zwecke und seine Eigenschaften wurden während der Dauerheizung bei den Diffusionsversuchen auf eine harte Probe gestellt. Über den Nickeldraht ist eine Schicht von dicker Arbeitsschnur aufgewickelt und das ganze Rohr ist in senkrechter Stellung, in einem grossen zylindrischen Eisenblechkasten in Sand eingepackt. Jede Nickelwickelung wird durch einen getrennten Stromkreis geheizt und vermittelst regulierbarer Widerstände in jedem Stromkreis kann die Stromstärke in jeder Wicklung nach Belieben geregelt werden.

Mit dieser Anordnung ist es möglich, in einer langen Röhre durch sorgfältige Regulierung der Widerstände ein langes konstantes Temperaturfeld zu erzielen. In den ersten Versuchen mit langen Diffusionsröhren wurden alle vier Wicklungen benutzt, aber später gelangten nur zwei einander benachbarte Wicklungen zur Verwendung. Jede Wicklung erstreckte sich dann über 28 cm des Rohres, und die obere Wicklung wurde so reguliert, dass die Temperatur innerhalb derselben ein wenig höher war als in der unteren. In der Nachbarschaft der Verbindungsstelle befand sich ein regelmässig abgestuftes, oben heisseres Temperaturfeld. In dieses Feld wurden die Diffusionsröhren in einem Bündel eingesetzt; sie waren dabei unten etwas kälter als oben. Die Temperatur ihres Mittelpunktes, die etwa 10° von den Temperaturen an den Enden abwich, wurde als Diffusionstemperatur angenommen. Die Heizung erfolgte mittels eines Wechselstroms von 120 Volt Spannung, die durch eine Drosselspule auf eine passende Stärke herabgemindert wurde. Die Verbindungen wurden so angebracht, dass alle vier Wicklungen von derselben Stromquelle aus gespeist werden konnten, und mit Hilfe eines System von Wippen konnte ein einziges Ampèremeter dazu benutzt

werden, nacheinander die Stromstärken anzugeben, die in den einzelnen Unterstromkreisen herrschten. Fig. 1 zeigt die Anordnung des Ofens und der Verbindungen bei Verwendung von zwei Wicklungen ($W_1 W_2$ und W_3 die Widerstände).

Die Temperaturen wurden mit Hilfe eines langen Platin-Platiniridiumthermoelements bestimmt, dessen elektromotorische Kraft durch ein empfindliches Hartmann und Braun-

Figur 1.



sches Millivoltmeter angegeben wurde. Durch eine mechanische Vorrichtung könnte die Lötstelle auf jedes beliebige Niveau in der Ofenröhre gesenkt oder gehoben werden. Die Temperaturablesungen sind auf ungefähr $^1/_2$ Grad genau.

Um eine Ofentemperatur von einigen 400 zu erzielen, war es notwendig, eine Stromstärke von 3,8—4 Ampère zu verwenden: wenn die 4 Wicklungen gebraucht wurden, konnte in dem Ofen ein etwa 50—60 cm hohes Feld bis auf 2 oder 3 Grad für eine lange Zeit konstant gehalten werden. Falls nur 2 Wicklungen benutzt wurden, erwies es sich als

möglich, nach 12stündigem, sorgfältigem Beobachten und Regulieren die Temperaturen auf jedem gegebenen Punkte auf 2 oder 3 Grad konstant zu halten, während Zeiträumen, welche die für die Versuche erforderlichen weit überschritten. Man konnte z. B. — insbesondere bei mittleren Temperaturen — ein abgestuftes Temperaturfeld tagelang fast vollkommen unverändert erhalten. Der Strom wurde zuerst mittels der Drosselspule grob einreguliert und dann sorgfältiger in jedem einzelnen Kreise — von denen jeder zwei Widerstände enthielt, einen zur groben und den zweiten zur endgültigen Einstellung. —

2. Vorbereitungen und Analysen.

Alle Lösungen des einen Salzes in dem anderen, wurden, wie schon im Falle von Silbernitrat und Kaliumnitrat erwähnt, durch einfaches Zusammenschmelzen in den erforderlichen Verhältnissen hergestellt. Bei hoch schmelzenden Salzen, die in verhältnismäßig niedrig schmelzenden Lösungsmitteln aufgelöst werden sollten, wurden die letzteren etwa 40—50° über dem Schmelzpunkt gehalten und allmählich mit dem zu lösenden Stoff in kleinen Mengen versetzt, unter dauerndem Umrühren. Mehrere solche Lösungen konnten nicht unmittelbar genau hergestellt werden, sondern wurden angenähert von der gewünschten Konzentration angefertigt und nach dem Erstarren analysiert. Alle erwähnten Verhältnisse der Zusammensetzung sind durch Gewichtsteile in 100 Teilen Substanz ausgedrückt. Atomverhältnisse usw. sind nicht gebraucht worden.

Über die Analysenmethoden sei bemerkt, dass nur die üblichen Methoden gebraucht wurden, und zwar fanden, wo immer es möglich war die titrimetrischen Verfahren Verwendung. In der Nitratgruppe wurde das Silber mit $^1/_{10}$-normal Rhodanammonlösung und mit Ferriammoniumsulfat als Indikator bestimmt. Entsprechend verdünnte Normallösungen wurden verwendet, um den Endpunkt genau festzustellen. In den Vorarbeiten über die Arbeitsmethode wurden viele Versuche mit Thallium ausgeführt, welche sehr viele Analysen

erforderlich machten und infolgedessen war eine rasche Methode wesentlich. Das benutzte Verfahren war dasjenige von Noyes[1] und bestand in der Oxydation von Thallochlorid zu Thallichlorid mittels einer $^1/_{25}$-normalen Permanganatlösung. Die löslichen Thalliumsalze werden in Wasser gelöst und das Volum auf etwa 300 ccm gebracht; 10—15 ccm HCl (spec. Gew. 1 · 2) werden zugesetzt und Permanganatlösung wird zufliessen gelassen, bis die Lösung dauernd im geringsten Masse strohfarbig wird. Das obige gilt für 0,15 g nicht übersteigende Mengen von Thalliumsalzen und in keiner Analyse war mehr als diese Menge vorhanden.

3. Die Diffusionsröhren.

Die Diffusion wurde in Röhren aus Jenaer Glas, das die höchsten verwendeten Temperaturen aushielt, vor sich gehen lassen. Jenaer Glas ist indessen für die hohen Schmelzpunkte der Bromide nicht ganz geeignet. Die Röhren wurden besonders angefertigt, nicht mit rundem, sondern mit plattem Boden, so dass sie eine möglichst vollkommen horizontale Grundfläche besassen. Die Röhren waren ungefähr 10—15 cm lang und der innere Durchmesser betrug 13—20 mm. In diese Zylinder wird die Diffusionslösung, die etwa aus einer 10prozentigen Lösung von $AgNO_3$ in KNO_3 besteht, eingebracht. Dieses Gemisch wird gewöhnlich in ähnlichen langen Röhren aus Jenaer Glas geschmolzen, und nach dem Zerbrechen des Glases kann es in der Gestalt von Stöcken gehandhabt werden. Das Gewicht der Lösung wird aufnotiert und diese wird dann im Diffusionszylinder geschmolzen und die Höhe vom Boden aus, bis zu der sie reicht, festgestellt. Unter der Voraussetzung, dass die Röhren von gleichmässiger innerer Weite sind, wonach naturgemäss nach Möglichkeit gestrebt wurde, reicht dasselbe Gewicht einer bestimmten Lösung immer zu derselben Höhe vom Boden aus. Durch mehrfache Wiederholung der Messung mit verschiedenen Röhren und verschiedenen Gewichten und durch Mittelnehmen

[1] Noyes. Zeit. f. phys. Chemie. 9. 603. 1892.

der beobachteten Höhen, kann man die Höhe der Lösung genau bestimmen und eine Kontrolle hierfür wird dadurch gegeben, dass man jedesmal bekannte Gewichte verwendet. Die Höhe der Lösung (im geschmolzenen Zustand) ist die Grösse 2 h.

Bei fast allen zu beschreibenden Versuchen hatte die diffundierende Substanz ein beträchtlich höheres spezifisches Gewicht als das Salz, in welches sie diffundierte; infolgedessen war die Lösung in der Regel erheblich schwerer als das Lösungsmittel. Sehr verdünnte Lösungen wurden im allgemeinen nicht benutzt; denn bei der Verwendung verdünnter Lösungen stellen sich den genauen Analysen Schwierigkeiten entgegen und die Anfangsphasen sind unsicher. Besonders schwer ist es am Anfang, eine auch nur annähernd scharfe Trennungslinie zwischen Lösung und Lösungsmittel zu erhalten. Ein weiterer wichtiger Faktor liegt in dem Umstand, dass die Schwierigkeit, Konvektionseffekte und Bewegungen zu vermeiden, mit der Verdünnung zunimmt. In verdünnten Systemen, in denen nur Spuren der diffundierenden Substanzen vorhanden sind, pflegt man zu grosse Werte für die Diffusion zu finden. Die gewöhnliche Konzentration lag zwischen 5 und 10 %.

Das Lösungsmittelsalz wird durch Schmelzen in Jenaer Glasröhren von geeigneter Länge und Zerbrechen der Röhren in die Gestalt langer Stöcke gebracht. Von diesen Stöcken wird dann so viel genommen, dass in dem Diffusionszylinder eine Säule gebildet wird, die so nahe wie möglich ein Multiplum von h ist. Das kann man beurteilen, da man 2 h (die Höhe der Lösungssäule) und das Gewicht und die Zusammensetzung kennt. Diese Säule wird in den Diffusionszylinder gebracht und vorsichtig auf die untere Säule aufgeschmolzen. In manchen Fällen wurde letztere Operation vor dem Einführen in die Diffusionszylinder ausgeführt. Im Falle vieler Versuche mit hohen Temperaturen wurde die Säule des reinen Salzes allmählich und gleichmässig von oben an nach abwärts zu geschmolzen, bis das Schmelzen gerade die Oberfläche der Lösung erreichte, worauf rasch abgekühlt wurde.

Auf diese Weise werden alle Luftblasen entfernt. Es ist

natürlich immer notwendig, die Salze ein- oder zweimal vor dem Gebrauch zu schmelzen, um homogene Massen zu erhalten, die frei von Luft usw. sind. Die vorgerichteten Röhren werden in Bündeln von 4—6 in Käfige gesetzt, welche im Ofen auf- und abwärts bewegt werden konnten. Beim Anheizen der Röhren erwies es sich als notwendig, die Röhren eine zeitlang im kühleren Teil des Ofens zu lassen, bis der Inhalt auf eine Temperatur, einige Grade unterhalb des Schmelzpunktes gleichmässig durchgewärmt war. Die Röhren befanden sich gewöhnlich in Asbesthüllen, aber ihre der Wärme von unten ausgesetzten Bodenflächen konnten etwas schneller auf den Schmelzpunkt erhitzt werden. Gewöhnlich schmolz die untersuchte Lösung unterhalb des Schmelzpunktes des Lösungsmittels. Wenn die Lösung schmilzt, werden die Röhren in ihre endgültige Lage gesenkt, wo sie oben beträchtlich heisser sind als unten. In manchen Fällen wurde der Inhalt von oben nach unten zu geschmolzen, aber die Salze haben die Neigung, an den Wänden zu schmelzen und hinunter zu rinnen, während die Mitte ungeschmolzen bleibt. Nach der ersten Methode schmilzt zwar der obere Salzzylinder zuerst an den Rändern, aber die geschmolzene Salzmasse sinkt nur langsamer durch kühlere Gebiete hindurch nach unten auf bereits geschmolzene Lösung. Für verschiedene Fälle wurden verschiedene andere Schmelzmethoden mit Erfolg verwendet. Zum Beleg erwähne ich einige Probeanalysen mit Röhren, deren Inhalt, wie oben angegeben, geschmolzen und dann sofort wieder erstarren gelassen wurde. Hier sind alle Fehlerquellen infolge des Schmelzens, der von der Handhabung herrührenden mechanischen Störungen und der Erstarrung in ganz gleichem Masse vorhanden, als ob während langer Zeit Diffusion vor sich gegangen wäre.

2,5 g einer Lösung von $TlNO_3$ in KNO_3 die 0,274 g $TlNO_3$ enthielt, wurden in Diffusionsröhren unter reinem KNO_3 geschmolzen.

In drei Versuchen waren die Mengen von $TlNO_3$ in den untersten 2,500 g der sofort wieder erstarren gelassenen Säulen resp. 0,254, 0,268, 0,267 g.

Behandlung der Röhren nach Vollendung des Versuchs.

Nach einer bekannten Zeit, deren Bestimmung auf fünf Minuten genau war, wurden die Röhren abgekühlt und zwar entweder im Ofen, (besonders bei hohen Temperaturen, in welchem Falle die Temperatur nach Unterbrechung des Stromes rasch fällt und der Inhalt des Ofens die Temperatur rasch annimmt) oder ausserhalb des Ofens nach sorgfältiger Herausnahme — wobei immer darauf geachtet wurde, vom Boden aus aufwärts abzukühlen. Nach vollkommener Erstarrung wurde das Glas weggebrochen und die langen Salzsäulen waren für die Analyse bereit. Es wäre nun sehr bequem gewesen, wenn es möglich gewesen wäre, die Säulen zu messen, sie dann in so viel gleich lange Teile zu schneiden, als die halbe Höhe der ursprünglichen Lösungsschicht (also h) in der gesamten Diffusionssäule enthalten ist, und diese Schichten schliesslich zu analysieren. Dabei ist natürlich zu berücksichtigen, dass die flüssige Säule etwas länger gewesen wäre, als die feste. In der Mehrheit der Fälle jedoch erwies es sich als unmöglich, die Stöcke auf diese Weise gleichmässig zu zerlegen, wegen der Schwierigkeit, einen auch nur annähernd reinen Schnitt durch die Zylinder zu bewerkstelligen. Das geschmolzene Salz nimmt nach dem Erstarren einen harten und spröden und häufig einen hochkristallinischen Zustand an. Wenn man z. B. $NaNO_3$ in einer Glasröhre aus Jenaer Glas schmilzt und es dann abkühlen lässt, so beobachtet man die Bildung von grossen, spröden, rhombischen Kristallen, deren saubere Teilung in einem gegebenen Punkt unmöglich ist.

Daher wurde zu einer graphischen Methode Zuflucht genommen, um die mittlere prozentige Zusammensetzung aufeinanderfolgender gleicher Schichten zu erhalten. Die Zylinder wurden an denjenigen Stellen parallel zur Bodenfläche durchschnitten oder durchsägt, an denen dies am leichtesten geschehen konnte. Ist die Gesamtlänge gleich l und die ursprüngliche Höhe der Lösung gleich 2 h, so brauchen wir die

prozentige Zusammensetzung von $\frac{l}{h}$ gleichen Volumina. Es sei daran erinnert, dass bei der Vorbereitung der Röhren darauf Bedacht genommen wurde, durch Wahl geeigneter Gewichte und Höhen zu erreichen, dass $\frac{l}{h}$ nahe wie möglich einer ganzen Zahl kam. Die Zahl der tatsächlich analysierten Schichten näherte sich in der Regel dieser Zahl $\frac{l}{h}$. Die prozentige Zusammensetzung jeder Schicht wird dann auf Koordinatenpapier als Ordinate gegen das Gesamtgewicht jeder Schicht als Abszisse oder in manchen Fällen gegen die Länge jeder Schicht als Abszisse aufgetragen. In manchen Fällen war es natürlich möglich, die Röhren in Teile von genau gleicher Länge zu schneiden, und die Analyse eines jeden derselben gibt dann unmittelbar den Prozentgehalt an diffundierender Substanz. Häufiger aber wurde die obige Kurvenmethode benutzt und eine glatte Kurve durch die dort aufgetragenen Prozentgehalte gezogen. Die gesamte x-Achse entspricht dann der gesamten Flüssigkeitslänge.

Angenommen nun, es sollen n Schichten vorhanden sein ($n = \frac{l}{h}$ so wird die x-Achse der Kurve in n gleiche Teile geteilt und die Ordinaten in den Mittelpunkten dieser Teile werden als die Konzentration der aufeinanderfolgenden gleichen Schichten angebend betrachtet. Aus dem Vorhergehenden weiss man, dass n Schichten vorhanden sein werden, wenn die Gesamthöhe der geschmolzenen Säulen $= nh$ ist, h die halbe Höhe der Lösungssäule allein in geschmolzenem Zustand zu Anfang des Versuchs bedeutet.

Einige Bemerkungen seien an diese Methode geknüpft. Zunächst macht man, wenn man, wie oben, die Prozentgehalte gegen die Gewichte als Abszissen aufträgt und nachher die x-Achse als die Gesamtlänge darstellend betrachtet, die Annahme, dass die Gewichte unserer Diffusionssäulen ihren Höhen proportional sind. Hierbei ist der Unterschied infolge der Gegenwart einiger Prozente von spezifisch schwerer diffundierender Substanz vernachlässigt. Bei der Anwendung

der Stefanschen Theorie kommt es uns darauf an, die Zusammensetzung gleicher Volumina der Diffusionssäule ausfindig zu machen. Wir aber sind zu der Zusammensetzung von gleichen Gewichten gelangt, und das Gewicht eines gegebenen Volums nimmt mit dem Gehalt an diffundierender Substanz zu.

In der Mehrheit der Fälle in dieser Arbeit ist die Korrektion klein genug, dass sie vernachlässigt werden darf, erstens weil der Prozentgehalt an schwerem Salz immer klein ist, und zweitens, weil der Diffusion gewöhnlich genügend Zeit gelassen wurde, ziemlich weit fortzuschreiten, so dass der Überschuss der Konzentration in den niedrigeren Teilen über die Konzentration in den höheren noch geringer ist, und der Fehler sich daher noch weiter vermindert. In extremen Fällen, z. B. den schweren Jodiden, wo Lösungsmittel und Gelöstes sehr verschiedene spezifische Gewichte haben, und allgemein auch dort, wo Konzentrationsdifferenzen über 2% auftreten, ist eine Korrektion angebracht worden, auf Grund der Annahme, dass die Dichte der Flüssigkeit ihrer berechneten Dichte proportional ist und die beobachtete Konzentration (angenähert) im Verhältniss dieser berechneten Dichte zur Dichte des reinen Lösungsmittels zu niedrig ist. Es sei bemerkt, dass diese Korrektion nie mehr als die zweite Dezimale verändert hat, so erforderte z. B. eine Konzentration von 4% $AgNO_3$ in KNO_3 eine Korrektion in $4{,}03\%$.

Eine weitere Tatsache muss im Auge behalten werden. Die Grösse h des Ausdrucks $\frac{h}{2\sqrt{k\,t}}$ bezieht sich auf die halbe Höhe der ursprünglichen Lösung in geschmolzenem Zustande. Die Grössen werden anfangs natürlich so gewählt, dass l die Gesamthöhe der flüssigen Schmelze ein genaues Multiplum von h sein soll. Dann ist für alle Temperaturen das Verhältnis $\frac{l}{h}$ konstant. Die x-Achse unserer Kurve mit ihren n Teilen kann dann als Darstellung ebensowohl der festen wie der flüssigen Säule betrachtet werden, und wir sind dazu berechtigt, die prozentige Zusammensetzung gleicher Teile so zu behandeln, als bezögen sie sich auf die flüssige Säule.

Vor Angabe der Liste der Resultate werde ich die Berechnungsmethode auf ein tatsächliches Beispiel anwenden und auf diese Weise die Bedeutung und den Gebrauch der folgenden Tabellen erklären.

4. Berechnung.

In einem Versuch wurde eine 10 % ige Lösung von $AgNO_3$ in KNO_3 aufwärts in reines KNO_3 20 Stunden lang bei 360° diffundieren gelassen.

Die Höhe der geschmolzenen Lösung betrug zuerst 1,36 cm und die Gesamthöhe der geschmolzenen Säule war gleich 8,20 cm.

Daher $$h = \frac{1{,}36}{2} = 0{,}68 \text{ cm}$$

und die Zahl der Schichten $$n = \frac{8{,}2}{0{,}68} = 12.$$

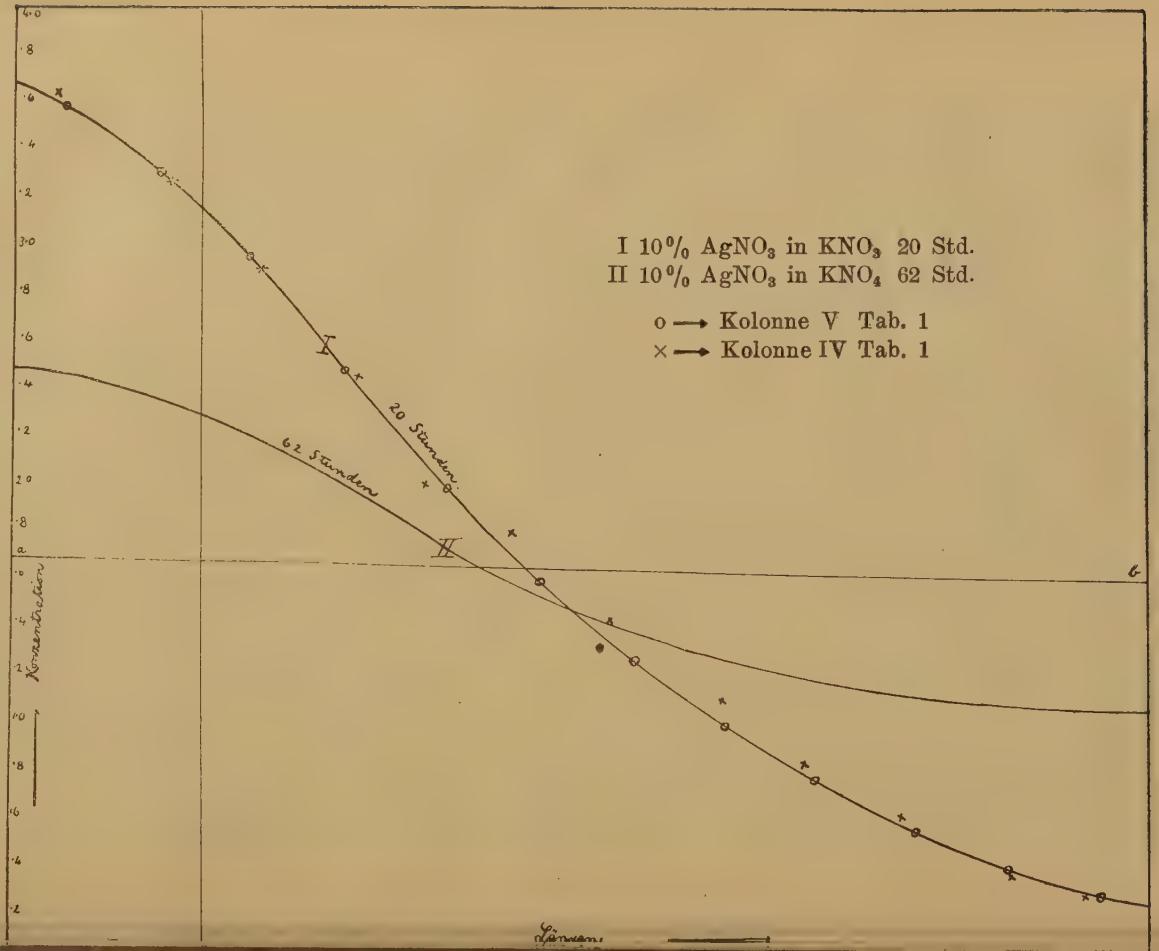

I 10% $AgNO_3$ in KNO_3 20 Std.
II 10% $AgNO_3$ in KNO_4 62 Std.
o ⟶ Kolonne V Tab. 1
× ⟶ Kolonne IV Tab. 1
20 Stunden
62 Stunden
I
II
Konzentration
Länge

Tabelle I. (Siehe Kurve 1.)

Diffusion von Silbernitrat in Kaliumnitrat.

Konzentration der verwendeten Lösung = 10 %

Zeit = 20 Stunden

Temperatur 360°

12 Schichten, Länge einer Schicht = 0,68 cm.

I Schicht	II Gewicht	III Gewicht des $AgNO_3$	IV Konz. %	V Konz. % in Kurve	VI	VII $\frac{h}{2\sqrt{kt}}$
1	1,6026 g	0,0583 g	3,65	3,59	179	0,167
2	1,6780 „	0,0550 „	3.29	3,31	166	0,160
3	1,5661 „	0,0450 „	2,90	2,94	147	0,158
4	1,1711 „	0,0285 „	2,44	2,45	123	0,150
5	1,3480 „	0,0274 „	2,04	2,00	100	—
6	1,3000 „	0,0236 „	1,82	1,60	80	0,175
7	1,7131 „	0,0246 „	1,44	1,24	62	0,165
8	1,6471 „	0,0168 „	1,02	0,97	49	0,154
9	1,4731 „	0,0117 „	0,80	0,71	35	0,152
10	1,5880 „	0,0097 „	0,59	0,52	26	0,154
11	1,2284 „	0,0040 „	0,35	0,44	22	0,151
12	1,4390 „	0,0027 „	0,20	0,22	11	0,160
				19,99	1000	0,158

$\frac{h}{2\sqrt{kt}} = 0{,}138$ $\qquad$ $K = 4{,}03$ cm²/Tag

$= 0{,}42 \times 10^{-4}$ cm²/Sek.

In der Tabelle bedeutet Kolonne I die von unten an numerierten Schichten. Kolonne II gibt die Gewichte der geschnittenen Schichten, Kolonne III das Gewicht von $AgNO_3$, das durch Analyse in jeder Schicht gefunden wurde, Kolonne IV die prozentige Zusammensetzung der Schichten.

Wir tragen nun die Prozentgehalte aus Kolonne IV als Ordinaten gegen die Gewichte aus Kolonne II als Abszissen auf (indem wir, wie oben erwähnt) die Korrektion für die Änderung des spezifischen Gewichts berücksichtigen und dann teilen wir die x-Achse in 12 gleiche Teile (siehe Kurve I).

Kolonne V enthält die Werte der Ordinaten in den Mittelpunkten jedes dieser 12 Teile, d. h. die durchschnittliche prozentige Zusammensetzung gleicher Schichten. Durch Zusammenaddieren dieser Prozentgehalte erhalten wir 19,99, das

bedeutet, dass von jeden 1200 Teilen Substanz 19,99 Teile $AgNO_3$ sind. Dividiert man die Prozentgehalte der Kolonne V durch $\frac{19,99}{1000}$, so erhält man die Zahlen der Kolonne VI, welche die Zahl der Teile der diffundierenden Substanz angibt, wenn deren Gesamtzahl gleich 1000 ist.

Es sind daher 179 Teile von den 1000 in Schicht 1 enthalten. Wenn nun eine Lösungssäule aus 12 Schichten besteht und die Gesamtmenge des vorhandenen Salzes 1000 Teile beträgt und 179 Teile in Schicht 1 erscheinen, so setzen die Stefanschen Tabellen den Wert von $\frac{h}{2\sqrt{kt}}$ auf 0,167 fest. Kolonne VII gibt die Werte von $\frac{h}{2\sqrt{kt}}$ für jede Schicht. Wir erhalten so 12 Werte von $\frac{h}{2\sqrt{kt}}$ und der Mittelwert beträgt 0,158, woraus

$$K = 4{,}03 \text{ cm}^2/\text{Tag} = 0{,}42 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Sek.}$$

Es sei noch bemerkt, dass ein Versuch gewöhnlich über Nacht im Gang war und in der Regel für eine genaue Anzahl von Stunden.

Was die Dimensionen von K anbetrifft, so finden wir es gewöhnlich in cm^2/Tag ausgedrückt. Die C.G.S.-Einheit ist $\frac{1}{24 \times 60 \times 60}$ mal kleiner.

Aus der Definition von K ergibt sich

$$K = \frac{dq}{S \cdot \frac{du}{dz} \cdot dt}$$

dq ist eine Substanzmenge, du die Menge in der Volumeinheit, dx ist eine Länge, dt eine Zeit und s eine Fläche; so haben wir hinsichtlich der Einheiten

$$du = \frac{[dq]}{[L^3]}$$

$$K = \frac{[dq]}{[L^2]\frac{[dq]}{[L^3] \cdot [L]}[T]}$$

$$= \frac{[L^2]}{[T]}.$$

Bemerkungen zu den Tabellen.

Man wird bemerken, dass in vielen Tabellen die Werte von $\frac{h}{2\sqrt{kt}}$ zwischen der vierten und sechsten Schicht hoch sind. Das entspricht einem niedrigen Wert von k. In den meisten Fällen in dieser Arbeit liegt $\frac{h}{2\sqrt{kt}}$ im Mittel zwischen 0,10 und 0,24. Aus einer Betrachtung der Stefanschen Tabellen ersieht man, dass Fehler im Wert von $\frac{h}{2\sqrt{kt}}$ an manchen Stellen leichter auftreten können als an anderen. Angenommen, es seien 10 Schichten vorhanden. Während dann $\frac{h}{2\sqrt{kt}}$ von 0,10 bis 0,24 variiert, ändert sich der Gehalt der Schichten zwischen den angegebenen Grenzen.

Schicht	$\frac{h}{2\sqrt{kt}} = 0{,}10$	$\frac{h}{2\sqrt{kt}} = 0{,}24$	Unterschied
1	114	247	133
2	112	224	112
3	110	184	74
4	107	137	30
5	102	93	9
6	97	57	40
7	94	30	60

d. h. z. B. wenn $\frac{h}{2\sqrt{kt}} = 0{,}10$, so ist der Gehalt von Schicht (1) = 114

„ „ $= 0{,}24$ „ „ „ „ „ „ (1) = 247

„ „ $= 0{,}10$ „ „ „ „ „ „ (5) = 102

„ „ $= 0{,}24$ „ „ „ „ „ „ (5) = 93

Daher ist es schwerer, den genauen Wert von $\frac{h}{2\sqrt{kt}}$ für Schicht (5) zu bestimmen als für Schicht (1), da in ersterem Falle der Gehalt für grosse Unterschiede von $\frac{h}{2\sqrt{kt}}$ so wenig variiert, in letzterem Falle dagegen sehr weit. Scheffer[1], der eine abgeänderte Form der Stefanschen Tabellen verwendet, lässt aus diesem Grunde die zweifelhaften Schichten ausser Betracht. In mehreren Fällen habe ich das gleiche getan.

[1]) Scheffer. Zeit. f. phys. Ch. 2. 390. 1888.

VI. Die Resultate.

1. Nitrate. Lösungsmittel Kaliumnitrat.

Diffusion von Silbernitrat in Kaliumnitrat.

Konzentration der verwendeten Lösung = 10 %. Zeit = 40 Stunden.
h = 0,73 cm. Temperatur = 360° C.

Schicht	Gewicht g	Gewicht $AgNO_3$ g	% $AgNO_3$	Konz. $AgNO_3$	Konz. wenn Total = 1000	$\frac{h}{2\sqrt{kt}}$
1	1,4550	0,0515	3,54	3,54	158	0,145
2	1,3976	0,0464	3,32	3,36	150	0,142
3	1,1629	0,0355	3,06	3,06	136	0,140
4	1,3213	0,0342	2,59	2,68	119	0,139
5	1,5113	0,0315	2,09	2,20	98	—
6	1,2500	0,0231	1,85	1,81	81	—
7	1,3780	0,0185	1,35	1,45	64	0,151
8	1,5090	0,0158	1,05	1,14	51	0,149
9	1,2531	0,0110	0,89	0,90	40	0,140
10	1,2371	0,0097	0,78	0,80	36	0,138
11	1,2670	0,0096	0,76	0,76	34	0,130
12	1,2750	0,0093	0,74	0,74	33	0,130
						Mittel 0,1418

$$\frac{h}{2\sqrt{kt}} = 0{,}1418 \qquad h = 0{,}73 \quad t = \frac{40}{24} \text{ Tage.}$$

$$K = \frac{3{,}198}{0{,}803} = 3{,}99 \text{ cm}^2/\text{Tage} \qquad = 0{,}46 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{Sekunde.}$$

Thalliumnitrat in Kaliumnitrat.

Konzentration = 12 %. Zeit = 20 Stunden. Temperatur = 380° C.
h = Höhe einer Schicht = 0,60 cm.

Schicht	Gewicht g	Gewicht $TlNO_3$	% $TlNO_3$	Konz.		$\frac{h}{2\sqrt{kt}}$
1	1,5812	0,0843	5,34	5,34	211	0,201
2	1,216	0,0573	4,69	4,86	193	0,194
3	1,557	0,0575	3,69	4,18	167	0,191
4	0,878	0,0270	3,09	3,38	134	0,178
5	1,329	0,0301	2,26	2,37	93	0,240
6	1,269	0,0193	1,53	1,65	67	0,214
7	1,068	0,0102	0,99	1,08	43	0,208
8	1,580	0,0083	0,52	0,69	28	0,200
9	1,545	0,0074	0,49	0,51	20	0,189
10	1,154	0,0055	0,47	0,44	17	0,180
11	1,3656	0,0059	0,43	0,41	16	—
12	0,541	0,0021	0,38	0,37	14	—
						Mittel 0,199

$$\frac{h}{2\sqrt{kt}} = 0{,}199 \qquad h = 0{,}60 \text{ cm} \qquad t = \frac{5}{6} \text{ Tage.}$$

$$K = 2{,}9 \text{ cm}^2/\text{Tag} = 0{,}34 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Sekunde.}$$

Lösungsmittel Natriumnitrat.

Silbernitrat in Natriumnitrat.

Konzentration der verwendeten Lösung = 10 %. Zeit = 48 Stunden. Temperatur = 390° C. 12 Schichten, h = Höhe einer Schicht = 0,67 cm.

Schicht	Gewicht g	Gewicht $AgNO^3$ g	% $AgNO^3$	Konz. gl. Schichten in Kurve		$\frac{h}{2\sqrt{kt}}$
1	1,580	0,0354	2,24	2,23	122	0,110
2	1,600	0,0343	2,15	2,13	116	0,107
3	1,398	0,0277	1,98	1,99	109	0,103
4	1,468	0,0269	1,92	1,84	101	0,101
5	1,425	0,0253	1,78	1,66	91	—
6	1,543	0,0242	1,57	1,50	83	—
7	1,609	0,0228	1,42	1,38	75	0,120
8	1,791	0,0238	1,34	1,26	69	9,109
9	1,983	0,0238	1,21	1,16	64	0,104
10	1,886	0,0211	1,12	1,08	59	0,104
11	1,516	0,0151	1,04	1,04	57	0,100
12	1,718	0,0171	1,00	1,00	54	0,102
						Mittel 0,106

$\frac{h}{2\sqrt{kt}} = 0{,}1060.$ $\qquad K = 4{,}8\ cm^2/Tag$

$h = 0{,}67\ cm$

$t = 2\ Tage \qquad = 0{,}55 \times 10^{-4}\ cm^2/Sekunden.$

Thalliumnitrat in Natriumnitrat.

Konzentration = 9 %. Zeit = 64 Stunden. h = Höhe einer Schicht = 0,64 cm. Temperatur = 320° C.

Schicht	Gewicht g	Gewicht $TlNO_3$ g	% Konz.	Konz.		$\frac{h}{2\sqrt{kt}}$
1	1,618	0,0350	2,14	2,09	120	0,108
2	1,648	0,0307	1,92	1,98	113	0,104
3	1,649	0,0302	1,85	1,85	107	0,102
4	1,403	0,0258	1,70	1,72	100	0,100
5	1,696	0,0280	1,65	1,58	91	—
6	1,675	0,0252	1,50	1,46	80	—
7	1,593	0,0223	1,40	1,36	77	0,140
8	1,132	—	—	1,26	72	0,100
9	1,178	—	—	1,18	66	0,102
10	1,304	0,0160	1,23	1,10	60	0,103
11	1,938	0,0208	1,07	1,03	58	0,098
12	1,617	0,0162	1,00	0,90	51	0,104
						Mittel 0,106

$\frac{h}{2\sqrt{kt}} = 0{,}106$ $\qquad t = \frac{64}{24} = \frac{8}{3}\ Tag$

$h^2 = 0{,}212^2 = Kt$ $\qquad h = 0{,}64\ cm.$

$K = 3{,}40\ cm^2/Tag = 0{,}39 \times 10^{-4}\ cm^2/Sekunde.$

Eine Zusammenstellung sämtlicher Beobachtungen ist in folgenden Tabellen angegeben.

Silbernitrat.

Lösungsmittel	Temp.	Zeit	h	$\frac{h}{2\sqrt{kt}}$	K in cm²/Tg.	K in cm²/Sek.
KNO_3	360°	20	0,68	0,158	4,03	$0{,}42 \times 10^{-4}$
KNO_3	360°	40	0,73	0,1418	3,99	$0{,}46 \times 10^{-4}$
KNO_3	360°	62	0,68	0,108	3,84	$0{,}44 \times 10^{-4}$
KNO_3	390°	27	0,70	0,161	4,20	$0{,}48 \times 10^{-4}$
$NaNO_3$	330°	30	0,72	0,163	3,95	$0{,}45 \times 10^{-4}$
$NaNO_3$	360°	62	0,80	0,119	4,43	$0{,}51 \times 10^{-4}$
$NaNO_3$	360°	15	0,67	0,205	4,30	$0{,}48 \times 10^{-4}$
$NaNO_3$	380°	48	0,67	0,106	4,80	$0{,}55 \times 10^{-4}$

Thalliumnitrat.

Lösungsmittel	Temp.	Zeit	h	$\frac{h}{2\sqrt{kt}}$	K cm²/Tg.	K cm²/Sek,
KNO_3	380°	20	0,60	0,199	2,90	$0{,}34 \times 10^{-4}$
KNO_3	365°	60	0,80	0,150	2,83	$0{,}33 \times 10^{-4}$
KNO_3	345°	48	0,59	0,125	2,78	$0{,}32 \times 10^{-4}$
KNO_3	345°	48	0,80	0,172	2,70	$0{,}32 \times 10^{-4}$
$NaNO_3$	360°	16	0,95	0,316	3,72	$0{,}43 \times 10^{-4}$
$NaNO_3$	330°	16	0,55	0,182	3,39	$0{,}39 \times 10^{-4}$
$NaNO_3$	320°	64	0,64	0,106	3,40	$0{,}39 \times 10^{-4}$

Natriumnitrat in Kaliumnitrat.

Temp,	K cm²/Tag	K cm²/Sekunden
360°	4,50	$0{,}52 \times 10^{-4}$.

Bariumnitrat und Strontiumnitrat.

Bariumnitrat.

Lösungsmittel	Temp.	Zeit	h	$\frac{h}{2\sqrt{kt}}$	K cm²/Tg.	K cm²/Sek.
KNO_3	370°	16	0,60	0,275	1,79	$0{,}32 \times 10^{-4}$
KNO_3	370°	16	0,62	0,284	1,77	$0{,}31 \times 10^{-4}$
$NaNO_3$	360°	18	0,55	0,175	3,28	$0{,}38 \times 10^{-4}$
$NaNO_3$	360°	16	0,54	0,187	3,13	$0{,}36 \times 10^{-4}$

Strontiumnitrat.

Lösungsmittel	Temp.	Zeit	h	$\frac{h}{2\sqrt{kt}}$	K cm²/Tg.	K cm²/Sek.
KNO_3	370°	24	0,58	0,175	2,73	$0{,}30 \times 10^{-4}$
KNO_3	370°	16	0,62	0,239	2,54	$0{,}28 \times 10^{-4}$
KNO_3	360°	16	0,80	0,317	2,43	$0{,}28 \times 10^{-4}$
$NaNO_3$	345°	16	0,80	0,261	3,60	$0{,}41 \times 10^{-4}$
$NaNO_3$	360°	18	0,76	0,225	3,80	$0{,}44 \times 10^{-4}$

Jodkalium in Kaliumnitrat.

Konzentration der Lösung = 9,5%. Zeit = 17 Stunden. h = 0,71 cm, Länge = 7,04 cm. 10 Schichten. Temperatur = 350° C.

Schicht	Gewicht g	Gewicht KJ g	% KJ	Konz.		$\frac{h}{2\sqrt{kt}}$
1	2,030	0,0958	4,72	4,82	256	0,251
2	2,005	0,0778	3,88	4,29	228	0,247
3				3,32	149	0,224
4	1,670	0,0401	2,40	2,22	118	0,212
5	1,502	0,0258	1,72	1,51	80	
6	1,968	0,0234	1,20	1,10	59	0,242
7				0,75	40	0,217
8	1,763	0,0148	0,84	0,43	23	0,217
9	1,678	0,0074	0,44	0,28	14	0,212
10	1,644	—	—	0,11	6	0,236
						Mittel 0,236

$\frac{h}{2\sqrt{kt}} = 0{,}230$ $\qquad$ $t = 17$ Stunden

$h^2 = 0{,}460^2 \cdot Kt$ $\qquad$ $h = 0{,}62$ cm.

$0{,}384 = 0{,}150\ K.$

$K = 2{,}55\ cm^2/\text{Tag} = 0{,}29 \times 10^{-4}\ cm^2/\text{Sekunde}.$

Jodkalium und Bromkalium in Kaliumnitrat.

Salz	Temp.	K in cm^2/Tag	K. in cm^2/Sek.
KJ	360°	2,64	$0{,}30 \times 10^{-4}$
KJ	360°	2,49	$0{,}28 \times 10^{-4}$
KBr	360°	2,60	$0{,}30 \times 10^{-4}$
KBr	380°	2,47	$0{,}28 \times 10^{-4}$
KBr	380°	2,60	$0{,}30 \times 10^{-4}$

2. Die Chloride.

In den folgenden Versuchen ist das Lösungsmittel ein Gemisch von Chlorkalium und Chlorlithium, welches bei ziemlich niedrigen Temperaturen noch flüssig ist — (KCl 80 % LiCl 20 %).

Bleichlorid in Kaliumchlorid und Lithiumchlorid.

Konzentration der verwendeten Lösung = 7,5 %. Zeit = 16 Stunden. 6 Schichten, h = Höhe einer Schicht = 0,60 cm. Temperatur = 530° C.

Schicht	Gewicht g	Gewicht $PbCl_2$ g	% $PbCl_2$	% Konz.		$\frac{h}{2\sqrt{kt}}$
1	1,1240	0,0420	3,73	3,80	276	0,275
2	0,922	0,0211	3,36	3,46	250	0,285
3	1,013	0,0300	2,97	2,78	202	—
4	0,940	0,0140	1,51	1,86	135	0,280
5	0,924	0,0121	1,30	1,12	81	0,289
6	1,375	0,0110	0,80	0,78	58	0,284
						Mittel 282

$\frac{h}{2\sqrt{kt}} = 0{,}282$ $\quad h = 0{,}60$ cm. $\quad t = 16$ Stunden.

$K = 1{,}70$ cm²/Tag $= 0{,}19 \times 10^{-4}$ cm²/Sekunde

Thalliumchlorid

Lösungsmittel Kaliumchlorid und Lithiumchlorid.

Konzentration = $7^1/_1$ %. Zeit = 16,5 Stunden. Temperatur = 580° C. 8 Schichten. h = Höhe einer Schicht = 0,58 cm.

Schicht	Gewicht g	Gewicht JlCl g	% TlCl	Konz.		$\frac{h}{2\sqrt{kt}}$
1	1,388	0,03611	2,60	2,60	209	0,198
2	1,426	0,03324	2,42	2,46	197	0,200
3	1,447	0,0303	2,10	2,20	176	0,211
4	1,524	0,0241	1,58	1,69	137	0,196
5	1,499	0,0160	1,07	1,26	101	0,220
6	1,536	0,0148	0,97	0,97	78	0,199
7	1,343	0,0098	0,70	0,75	61	0,192
8	1,348	0,0062	0,48	0,52	41	0,202
						Mittel 0,202

$\frac{h}{2\sqrt{kt}} = 0{,}202$ $\quad h = 0{,}58$ cm $\quad t = 16^1/_2$ Stunden $= \frac{11}{16}$ Tag.

$K = 3{,}00$ cm²/Tag. $\quad K = 0{,}347 \times 10^{-4}$ cm²/Sekunde.

Silberchlorid in Kaliumchlorid (Lithiumchlorid).

Konzentration = 7,5 %. Zeit = 16 Stunden. h = Höhe einer Schicht = 0,53 cm. Temperatur = 500° C.

Schicht	Gewicht g	Gewicht Ag Cl g	% Ag Cl	Konz.		$\frac{h}{2\sqrt{kt}}$
1	1,367	0,0362	2,64	2,63	180	0,167
2				2,53	173	0,169
3	1,488	0,0352	2,36	2,30	158	0,172
4				1,98	130	0,160
5	1,443	0,0280	1,90	1,60	112	—
6				1,24	86	0,150
7	1,238	0,0160	1,29	0,94	68	0,155
8	1,354	0,0115	0,85	0,64	45	0,165
9	0,942	0,0040	0,43	0,42	28	0,175
10	1,118	0,0021	0,19	0,21	16	—
						Mittel 0,164

$\frac{h}{2\sqrt{kt}} = 0{,}164$ $\quad h = 0{,}53$ cm $\quad t = \frac{2}{3}$ Tag.

$K = 3{,}98$ cm²/Tag $= 0{,}46 \times 10^{-4}$ cm²/Sekunde.

Chlorsilber in Kaliumchlorid und Lithiumchlorid.

Konzentration der verwendeten Lösung = 6,6 %. Zeit = 16 Stunden. h = Höhe einer Schicht = 0,39 cm. Temperatur 740° C.

Schicht	Gewicht g	Gewicht Ag Cl g	% Ag Cl	Konz.		$\frac{h}{2\sqrt{kt}}$
1	0,7010	0,0105	1,49	1,49	112	0,100
2	0,7210	0,0103	1,42	1,43	108	0,100
3	0,6720	0,0092	1,36	1,36	102	0,096
4	0,6016	0,0076	1,26	1,29	97	0,097
5	0,894	—	1,07	1,21	91	0,096
6				1,12	85	0,099
7	1,1112	0,0013	—	1,04	79	0,100
8				0,98	74	0,100
9	1,4901	0,0005	1,00	0,92	69	0,097
10				0,86	66	0,099
11	1,7152	—	0,87	0,80	61	0,098
12				0,76	57	0,100
						Mittel 0,099

$\frac{h}{2\sqrt{kt}} = 0{,}099$ $\quad h = 0{,}39$ cm $\quad t = \frac{2}{3}$ Tage

$K = 5{,}8$ cm²/Tag $= 0{,}67 \times 10^{-4}$ cm²/Sekunde.

Eine Zusammenstellung sämtlicher Beobachtungen enthält folgende Tabelle.

Lösungsmittel — ein Gemisch KCl und LiCl (20 % LiCl). Silberchlorid in Kaliumchlorid (und Lithiumchlorid)

Konz.	Temp.	Zeit	h	$\frac{h}{2\sqrt{kt}}$	K cm²/Tag	K cm²/Sek.
10	480°	14	0,56	0,187	3,98	$0{,}46 \times 10^{-4}$
8	500°	16	0,50	0,154	4,04	$0{,}46 \times 10^{-4}$
7,5	500°	16	0,53	0,164	3,98	$0{,}46 \times 10^{-4}$
10	520°	15	0,60	0,190	4,00	$0{,}46 \times 10^{-4}$
10	600°	20	0,69	0,177	4,58	$0{,}53 \times 10^{-4}$
6,6	740°	16	0,40	0,099	5,80	$0{,}67 \times 10^{-4}$
8	740°	16	0,60	0,189	5,66	$0{,}65 \times 10^{-4}$

Thalliumchlorid.

Konz.	Temp.	Zeit	h	$\frac{h}{2\sqrt{kt}}$	K mc²/Tag	K cm²/Sek.
7,5	580°	$16^1/_2$	0,58	0,202	3,00	$0{,}347 \times 10^{-4}$
11	520°	15	0,60	0,234	2,68	$0{,}310 \times 10^{-4}$
10	600°	16	0,61	0,219	2,90	$0{,}333 \times 10^{-4}$

Bleichlorid.

Konz.	Temp.	Zeit	h	$\frac{h}{2\sqrt{kt}}$	K cm²/Tag	K cm²/Sek.
10,3	530°	15	0,70	0,330	1,80	$0{,}22 \times 10^{-4}$
7,5	530°	16	0,60	0,282	1,70	$0{,}19 \times 10^{-4}$
8,5	720°	16	0,63	0,185	3,80	$0{,}43 \times 10^{-4}$

C. Jodide. Lösungsmittel Kaliumjodid.

Silberjodid in Kaliumjodid.

Konzentration der Lösung = 3 %. Zeit = 15 Stunden. h = 0,74 cm.
Temperatur = 715° C.

Schicht	Gewicht g	Gewicht Ag I g	% Ag I	Konz.		$\frac{h}{2\sqrt{kt}}$
1	1,133	0,0172	1,52	1,54	265	0,261
2				1,32	224	0,240
3	1,097	0,0145	1,32	1,04	179	0,220
4	1,124	0,0099	0,88	0,75	131	—
5	1,157	0,0083	0,72	0,57	98	0,230
6	1,076	0,0047	0,44	0,37	65	0,220
7	1,201	—	—	0,25	42	0,250
						Mittel 0,234

$$\frac{h}{2\sqrt{kt}} = 0{,}234 \qquad h = 0{,}74 \text{ cm} \qquad t = \frac{5}{8} \text{ Tage.}$$

$$K = 3{,}81 \text{ cm}^2/\text{Tag} = 0{,}44 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Sekunde.}$$

Eine Zusammenstellung sämtlicher Beobachtungen enthält folgende Tabelle.

Salz	Temp.	Zeit	h	$\frac{h}{2\sqrt{kt}}$	K in cm²/Tag	K in cm²/Sek.
AgI	780°	17	0,70	0,199	4,4	$0{,}51 \times 10^{-4}$
AgI	720°	15	0,80	0,251	4,0	$0{,}47 \times 10^{-4}$
TlI	720°	16	0,81	0,300	2,71	$0{,}31 \times 10^{-4}$
TlI	780°	16	0,80	0,283	2,90	$0{,}34 \times 10^{-4}$
TlI	780°	15	0,74	0,279	2,81	$0{,}33 \times 10^{-4}$

4. Die Bromide. Lösungsmittel Kaliumbromid.

Silberbromid in Kaliumbromid

Konzentration der Lösung = 9,87 %. Zeit = 16 Stunden. Temperatur = 780°. 8 Schichten, h = Höhe einer Schicht = 0,55 cm.

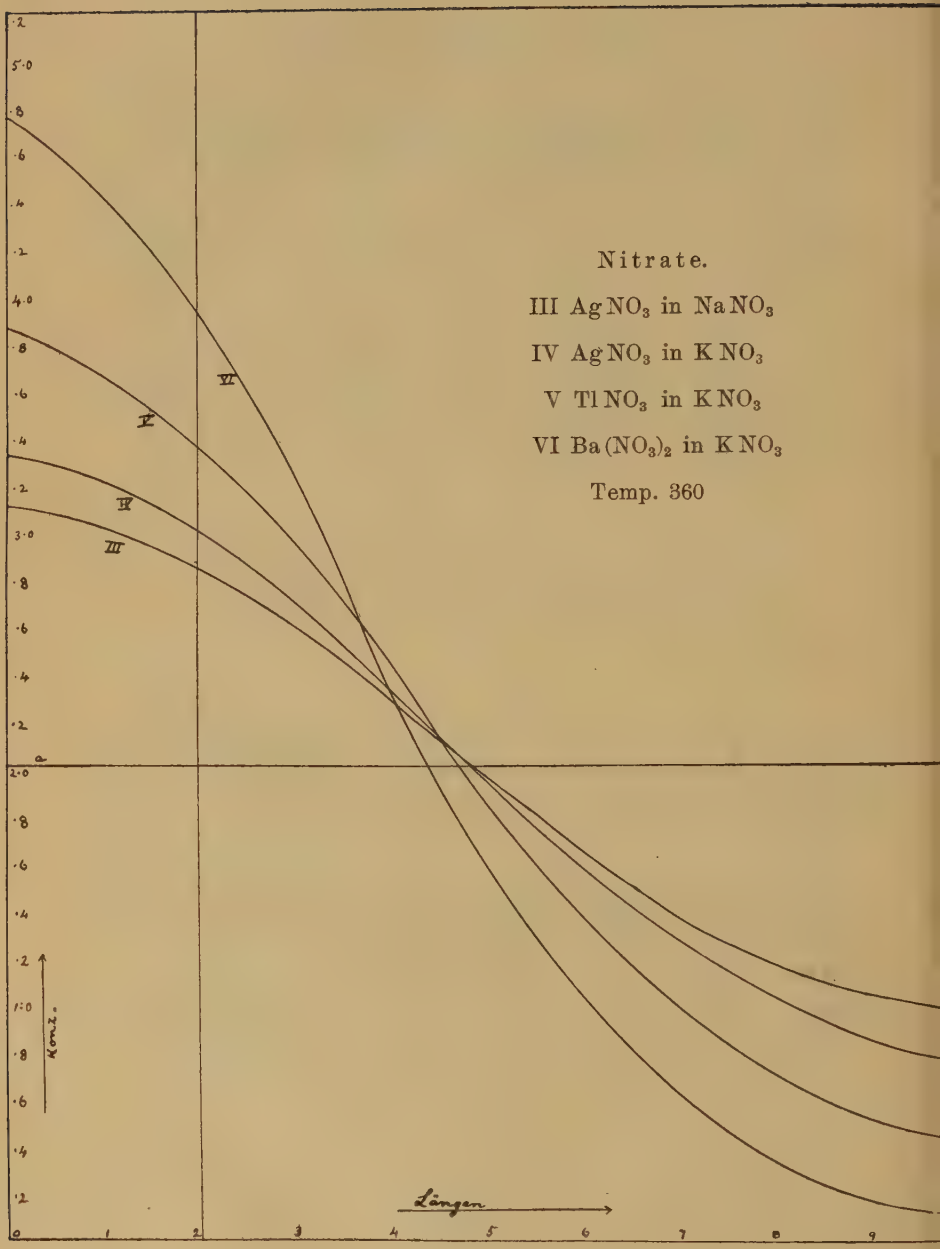
Schicht	Gewicht g	Gewicht Ag Br g	% Ag Br	Konz.		$\frac{h}{2\sqrt{kt}}$
1 }	2,644	0,0840	3,27	3,29	162	0,149
2 }				3,19	156	0,140
3	2,666	0,0826	3,10	3,04	150	0,161
4	2,210	0,0442	2,91	3,82	136	0,170
5	2,189	0,0511	2,34	2,46	122	—
6	2,451	0,0486	1,97	2,03	100	0,158
7 }	2.350	0,0382	1,63	1,80	89	0,159
8 }				1,66	82	0,155
				20,29		Mittel 0,157

$$\frac{h}{2\sqrt{kt}} = 0{,}157 \qquad h = 0{,}55 \qquad t = \frac{2}{3} \text{ Tage.}$$

$$K = 4{,}5 \text{ cm}^2/\text{Tag} = 0{,}52 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Sekunde.}$$

Eine Zusammenstellung sämtlicher Beobachtungen enthält folgende Tabelle.

Salz	Temp.	Zeit	h	$\frac{h}{2\sqrt{kt}}$	K cm²/Tag	K cm²/Sek.
Ag Br	780°	16	0,55	0,157	4,50	$0{,}52 \times 10^{-4}$
Ag Br	780°	16	0,60	0,185	4,00	$0{,}46 \times 10^{-4}$
Tl Br	780°	15	1,00	0,350	3,27	$0{,}38 \times 10^{-4}$
Tl Br	770°	16	0,58	0,183	3,70	$0{,}42 \times 10^{-4}$
$PbBr_2$	780°	15	0,60	0,243	2,42	$0{,}28 \times 10^{-4}$


Nitrate.
III $AgNO_3$ in $NaNO_3$
IV $AgNO_3$ in KNO_3
V $TlNO_3$ in KNO_3
VI $Ba(NO_3)_2$ in KNO_3
Temp. 360
Konz.
Längen

Die Kurven.

Um einen Begriff der relativen Diffusionsgeschwindigkeit zu geben, seien hier die Kurven I—IX angeführt.

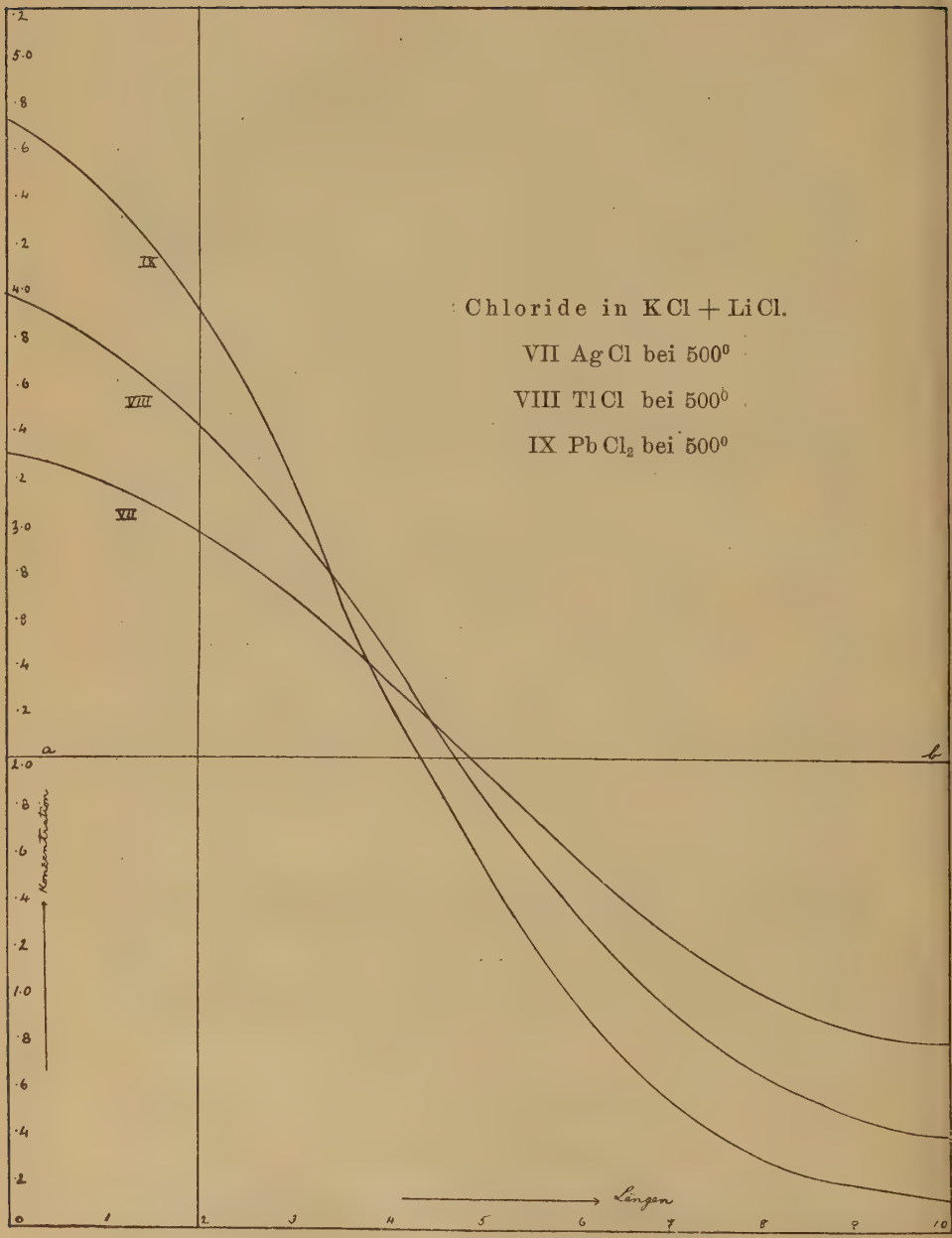
Kurve I ist schon erklärt (Seite 29). Eine 10%ige Lösung von Silbernitrat in Kaliumnitrat wurde 20 Stunden lang bei 360° diffundieren gelassen. Die Resultate sind in Tabelle (I) gegeben. In der Kurve sind die Prozentgehälte der aufeinanderfolgenden Schichten als Ordinaten, die Gewichte (Längen) der Schichten als Abszissen eingetragen. Kurve II zeigt den Lauf der Diffusion unter gleichen Bedingungen nach 60 Stunden. Wie ersichtlich, ist die Diffusion viel weiter fortgeschritten als in Kurve I. Die Linie a b stellt den Zustand der vollkommenen Homogenität dar. Kurven III—VI zeigen die relative Diffusionsgeschwindigkeit verschiedener Nitrate. Es war nicht möglich, die Versuche so anzuführen, dass immer die ganz gleichen Bedingungen (anfängliche Konzentration, Höhe der Säule usw.) herrschten; die Kurven sind deshalb nicht von wirklich gefundenen Resultaten getragen; sie zeigen aber die relativen Geschwindigkeiten, welche in 10%igen Lösungen bei 360° vorkommen würden, vorausgesetzt, dass K die experimentell gefundenen Werte hätte, und dass t 24 Stunden betrug. Wie man sieht, ist die Diffusion in dem System $AgNO_3$ in $NaNO_3$ am weitesten fortgeschritten.

In derselben Weise zeigen Kurven VII—IX die Zustände unter gleichen Bedingungen nach 24stündiger Diffusion in drei Röhren, von denen die erste AgCl, die zweite $PbCl_2$ und die dritte TlCl in KCl + LiCl Lösung enthält. Wie man sehen wird, geht das Silberion am schnellsten. a b stellt den Zustand der vollkommenen Homogenität dar.

VII. Diskussion der Resultate.

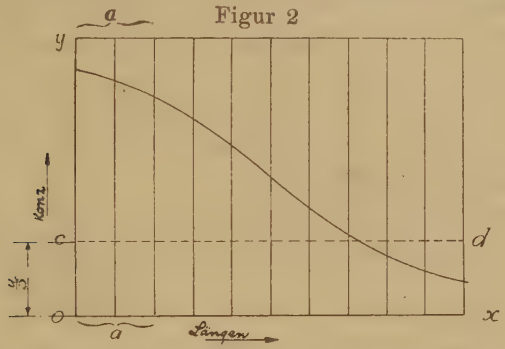
1. Bedeutung der Kurven.

Die x-Achse der Kurve in Figur 2 stelle die Gesamtlänge der Diffusionssäule dar und die in verschiedenen, von-


Chloride in KCl + LiCl.
VII AgCl bei 500°
VIII TlCl bei 500°
IX PbCl2 bei 500°
IX
VIII
VII
a
b
Konzentration
Längen

einander gleich weit entfernten Punkten errichteten Ordinaten die Durchschnittkonzentrationen gleicher Volumina. Der allgemeine Verlauf der Kurven ist dann in Figur 2 wiedergegeben.

Figur 2



Wenn wir nun annehmen, dass in diesem Falle 10 Schichten vorhanden sind, d. h. wenn ox 10h entspricht, dann war die gesamte diffundierende Substanz ursprünglich in den beiden ersten, durch a bezeichneten Volumina enthalten. Ist die Anfangskonzentration u, so wird in diesem Falle die gleichmässige Konzentration nach Erreichung des Zustands vollkommener Homogenität $\frac{u}{5}$ betragen und dieser Zustand würde durch eine horizontale Linie cd dargestellt werden, für die $oc = \frac{u}{5}$ ist. Je näher dann die Kurve der Linie cd rückt, um so vollständiger ist die Diffusion. Wie Roberts Austen[1] sagt, haben solche Kurven eine bestimmte Bedeutung. Der Definition nach ist

$$\frac{dv}{dt} = K \cdot \frac{d^2v}{dx^2}.$$

v ist die Konzentration nach der Zeit t in einer Fläche in der Entfernung x von dem Zylinderboden,

$\frac{dv}{dt}$ ist die Änderung der Konzentration an irgend einem Punkt in der Zeiteinheit.

$\frac{dv}{dx}$ ist der Unterschied in der Konzentration an den beiden Grenzflächen einer Schicht von der Höhe einer Einheit.

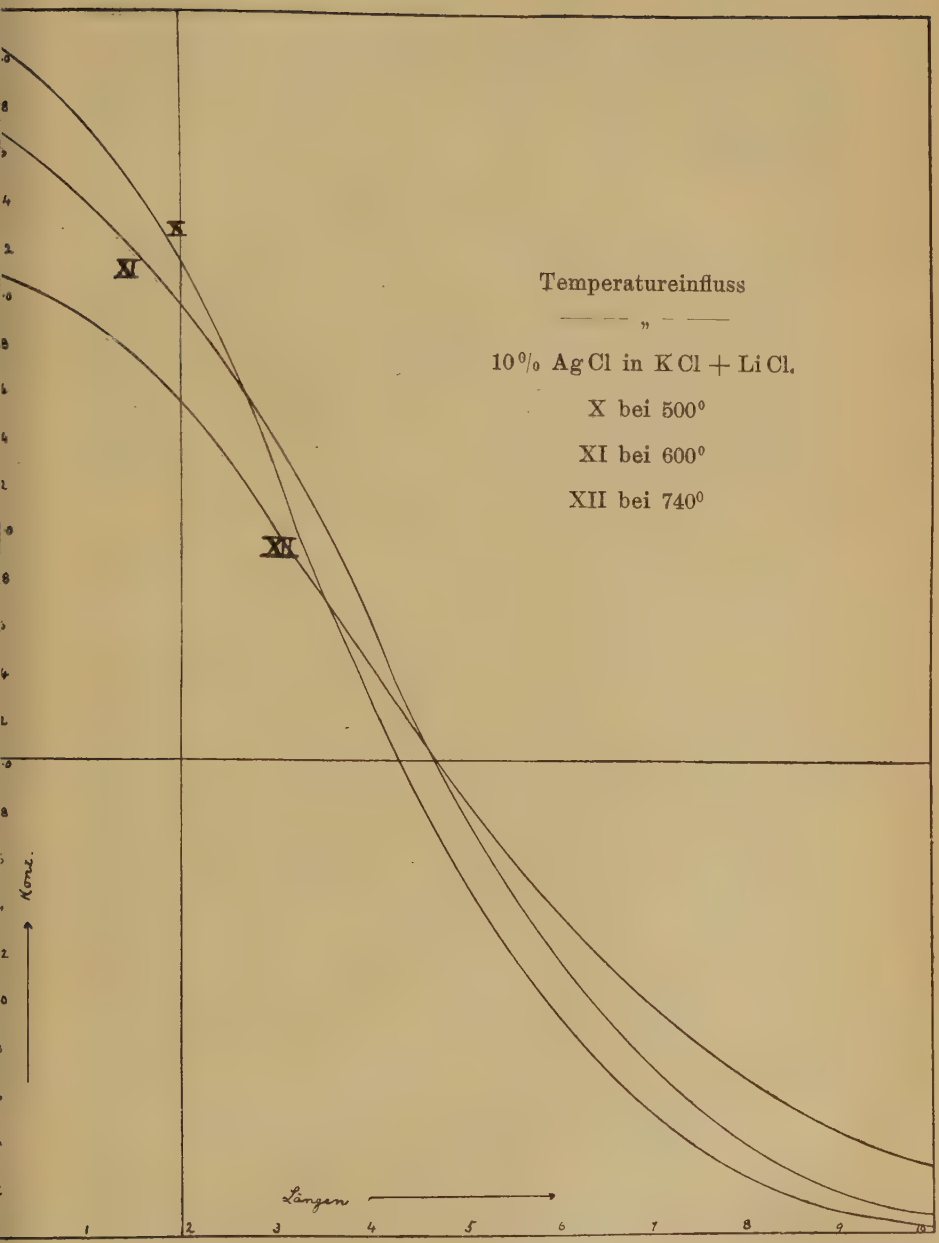
[1] Roberts Austen. loc. cit.

Daher bedeutet $\frac{d^2v}{dx^2}$ die Änderung von $\frac{dv}{dx}$, wenn x um eine Längeneinheit fortschreitet.

In unserer obigen Kurve mit Konzentrationen als Ordinaten und Längen als Abszissen ist $\frac{dv}{dx}$ = dem Tangens des Neigungswinkels (φ) der Kurve gegen ox. $\frac{d^2v}{dx^2}$ ist die Änderung von tg (φ) für die Änderung von x um eine Einheit, d. h. die Krümmung der Kurve.

Bei den meisten Kurven findet man, dass sie gegen das Ende zu rasch ansteigen, d. h. der aus der Kurve abgeleitete Wert von $\frac{h}{2\sqrt{kt}}$ weicht gegen Ende gewöhnlich von dem Mittelwert dieses Bruches in der Richtung ab, dass er zu klein ist. Dieser zu niedrige Ausfall des Wertes von $\frac{h}{2\sqrt{kt}}$ entspricht einem grösseren Wert von k. Man sieht z. B. in den Tabellen, dass die letzten vier oder fünf Schichten Werte für $\frac{h}{2\sqrt{kt}}$ geben, die niedriger sind, als der Mittelwert. Das deutet auf eine zu hohe Konzentration in den oberen Teilen des Zylinders.

Es ist schwer, solche Fälle experimentell zu untersuchen, da mit gewissen mässigen Konzentrationen gearbeitet werden muss. Die Ursache der raschen Diffusion kann auf Konvektionsströmen beruhen, die naturgemäss um so leichter entstehen, je homogener die Flüssigkeitssäule ist. Daher können wir leicht eine mechanische Vermischung in den verdünnten Gebieten erhalten, in denen nur geringe Unterschiede im spezifischen Gewicht herrschen. Es wird erinnerlich sein, dass Röhren oben heisser als unten gehalten werden und dies könnte die obige Zunahme der Diffusionsgeschwindigkeit erklären. Der Temperaturkoeffizient ist, wie gezeigt werden wird, klein und würde die schnellere Diffusion in den verdünnteren Teilen nicht völlig rechtfertigen. Man könnte die Frage prüfen, indem man von Lösungen mit Konzentrationen von 12%, 7%, 4% ausgeht und unter ähnlichen Bedingungen


X
XI
XII
Temperatureinfluss
„
10% Ag Cl in K Cl + Li Cl.
X bei 500°
XI bei 600°
XII bei 740°
Konz.
Längen
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10

die resultierenden Mittelwerte von K vergleicht. Die anfänglichen Störungen nehmen aber mit zunehmender Verdünnung immer mehr überhand, und der Fehler wird sehr erhöht, so dass eine Reihenfolge von Werten sehr schwer mit einiger Genauigkeit zu erhalten ist.

2. Temperatureinfluss.

Wie erwähnt worden ist, nimmt der Diffusionskoeffizient merklich mit der Temperatur zu. Er scheint indessen bei niedrigeren Temperaturen etwas langsamer anzusteigen als bei höheren — d. h. der Temperaturkoeffizient hat innerhalb der ersten 50—100° oberhalb des Schmelzpunktes des Lösungsmittels seinen niedrigsten Wert. In wässeriger Lösung ist der Temperaturkoeffizient viel grösser als in geschmolzenen Salzen. Für wässrige Lösungen haben wir

$$K_t = K_{18} [1 + 0{,}026 (t - 18)]$$

Für geschmolzene Salze: —

$AgNO_3$ in $NaNO_3$ — $\alpha = \frac{4{,}8 - 4{,}4}{20 + 4{,}4} = 0{,}005$ —

$$K_t = K_{330} [1 + 0{,}005 (t - 340)].$$

$AgCl$	in KCl	$K_t = K_{500} [1 + 0{,}0025 (t - 500)]$.
$TlCl$	in KCl	$K_t = K_{530} [1 + 0{,}003 (t - 530)]$.
$TlNO_3$	in $NaNO_3$	$K_t = K_{330} [1 + 0{,}004 (t - 330)]$.

Die Kurven X—XII veranschaulichen den Einfluss der Temperatur auf die Diffusion von Chlorsilber in Chlorkalium. Kurve X zeigt den Lauf der Diffusion einer 10%igen Lösung bei 500° C nach 24 Stunden. Kurve XI zeigt die Diffusion derselben bei 600° und XII bei 740° C. Die Daten, durch welche die Kurven ihre Gestalt erhalten, sind von den gefundenen Werten von K ausgerechnet, angenommen, dass $t = 24$ Stunden, $h = 0{,}96$ cm und anfängliche Konzentration $= 10$ sind.

3. Allgemeine Bemerkungen zu den Tabellen

Einige allgemeine Bemerkungen mögen hier angeführt werden, besonders bezüglich der Nitrate, in deren Fälle die vollständigsten Versuche angestellt wurden.

a) Das Lösungsmittel.

Eine Betrachtung der Werte von K unter ähnlichen Bedingungen für Ag-, Tl- und andere Nitrate in KNO_3 und $NaNO_3$ zeigt, dass alle Salze, im KNO_3 gelöst, langsamer wandern als in $NaNO_3$. Unter praktisch den gleichen Temperatur- und Konzentrationsbedingungen haben wir die folgenden Resultate, die typisch sind:

$$K_{AgNO_3 \text{ in } KNO_3} = 4{,}22 \text{ bei } 400^0$$
$$K_{AgNO_3 \text{ in } NaNO_3} = 4{,}86 \text{ bei } 400^0$$

Die allgemeine Diffusionsgeschwindigkeit ist proportional der treibenden Kraft und umgekehrt proportional den Widerständen. Unter sonst vollkommen gleichen Bedingungen sollten die Diffusionskoeffizienten in einer Flüssigkeit von niedriger Viskosität viel grösser sein. Die Viskositätsdaten sind[1]:

Viskosität von KNO_3 bei $400^0 = 0{,}02139$,
„ „ $NaNO_3$ „ $400^0 = 0{,}01962$,

so dass das Verhältnis des Koeffizienten in den beiden Medien ungefähr gleich dem Verhältnis der Viskositäten den Medien ist, und zwar ist es in diesem Falle etwas grösser. Es ist zu beachten, dass, obgleich $NaNO_3$ die weniger zähe Flüssigkeit ist, ihm das höhere spezifische Gewicht zukommt (1,800 : 2,110 bei 400^0). Aus den Resultaten von Roberts Austen[2] sieht man, dass Gold in dem (verhältnismässig) leichten Metall Wismut als Lösungsmittel, $1^1/_2$ mal so rasch wandert als in Blei als Lösungsmittel. Ähnliche Bemerkungen wie die oben erwähnten gelten für die anderen in KNO_3 und $NaNO_3$ gelösten Nitrate.

b) Der gelöste Stoff.

In der Regel zeigen die einwertigen Jonen eine grössere Diffusionsgeschwindigkeit als die zweiwertigen. Ba- und Sr-Nitrat wurden beide in Nitratlösung benutzt und $PbCl_2$ und $PbBr_2$ in den entsprechenden Alkalihalogenid-Lösungsmitteln

[1] Lorenz und Kalmus. — Zeit. für phys. Ch. 59. 2. 244. 1907.

[2] Roberts Austen. loc. cit.

untersucht. Dies waren die einzigen Salze zweisäuriger Basen und sie zeigten in jedem Falle langsamere Bewegung als die Ag- und Tl-Verbindungen. Der Vergleich lässt sich am besten bei Blei und Thallium anstellen, welches beide fast gleiches Molekulargewicht und gleiches spezifisches Gewicht besitzen. Im allgemeinen ist die Geschwindigkeit des Tl-Jons viel grösser als diejenige des Pb-Jons. Vergleicht man die beiden zweiwertigen Jonen $Ba^{\cdot}$ und $Sr^{\cdot}$, so ergibt sich, dass das leichtere $Sr^{\cdot}$ unter den gleichen Temperatur- und Konzentrationsbedingungen merklich rascher wandert.

Von den einwertigen Jonen bewegt sich das $Na^{\cdot}$ am schnellsten. Die Bestimmung der Natriumdiffusion ist aber schwierig und unsicher, einmal wegen der grossen Ähnlichkeit der spezifischen Gewichte des $NaNO_3$ und des Lösungsmittels KNO_3 und dann auch wegen der Schwierigkeit der Analyse geringer Mengen von $NaNO_3$ in Gegenwart von KNO_3. Silber und Thallium mit nicht weit auseinanderliegenden spezifischen Gewichten, aber sehr verschiedenen Atomgewichten zeigen sehr verschiedene Werte von K. Thallium hat eine viel niedrigere Geschwindigkeit und das Verhältnis Ag : Tl in verschiedenen Lösungsmitteln hat annähernd denselben Wert.

Gelöster Stoff		Lösungsmittel	Verhältnis der Diffusion
$AgNO_3$: $TlNO_3$	in	KNO_3	4,0 : 2,9
AgBr : TlBr	„	KBr	4,5 : 3,6
AgCl : TlCl	„	KCl	4,2 : 3,0
$AgNO_2$: $JlNO_3$	„	$NaNO_3$	4,8 : 3,3

4. Der Diffusionskoeffizient.

Für den theoretischen Fall, dass ein — als sphärisch angenommenes — Atom in einer Flüssigkeit suspendiert ist, deren Moleküle klein sind im Vergleiche zur Grösse des Atoms, entwickelt Einstein[1] eine Methode zur Berechnung des Diffusionskoeffizienten K. Die Formel kann geschrieben werden:

$$K = \frac{RT}{6\pi\mu NP} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (1)$$

[1] Einstein. Ann. der Physik. 17. 594. 1905. 19. 302. 1906.

wo $R = 8{,}31 \times 10^7$, T die absolute Temperatur, N die Anzahl der Atome in 1 g-Atom, P den Radius eines Atoms und μ den Viskositätskoeffizienten des Mediums bedeutet. P[1] kann aus der Gleichung

$$2P = 0{,}882 \cdot 10^{-8} \sqrt[3]{\frac{M}{S}}$$

bestimmt werden, worin $\frac{M}{S}$ das Atomvolumen ist.

Nehmen wir an, wir betrachten das sich bewegende $Ag^{\cdot}$ in geschmolzenem KNO_3 als ein solches Teilchen, wie es oben vorausgesetzt worden ist. Wir messen in Wirklichkeit, indem wir die Diffusion von $AgNO_3$ messen, die relative Geschwindigkeit des Ag-Jons. Lorenz[2] hat gezeigt, dass der Radius des Jons von der gleichen Grössenordnung ist, wie derjenige des Atoms, so dass wir P, wie es oben abgeleitet worden ist, als den Radius des Jons nehmen. N nehmen wir $= 6{,}2 \times 10^{23}$.

Wenn wir nun unter diesen Annahmen den Wert von K für $AgNO_3$ in KNO_3 usw. ausrechnen, finden wir Zahlen, welche von den tatsächlichen Werten von K nicht überstiegen werden können, d. h. wir erhalten den Maximalwert, den K haben könnte. Denn jeder Fehler, der bei Annahme der obigen Formel für das Ag-Jon hätte gemacht werden können, hätte den Nenner verkleinern müssen.

Gelöste Substanz	Lösungsmittel	Temp.	K (ber.)	K (gefunden)
$AgNO_3$	KNO_3	370°	0,20	$0{,}42 \times 10^{-4}$
$TlNO_3$	KNO_3	„	0,18	$0{,}34 \times 10^{-4}$
$AgNO_3$	$NaNO_3$	„	0,22	$0{,}49 \times 10^{-4}$
$TlNO_3$	$NaNO_3$	„	0,19	$0{,}40 \times 10^{-4}$
$NaNO_3$	KNO_3	„	0,17	$0{,}52 \times 10^{-4}$

Wie man sehen wird, übersteigen in den wenigen Fällen, in denen Daten verfügbar sind, die experimentell gefundenen

[1] Siehe Lorenz. Zeit. f. phys. Ch. 73. 252. 1910. Rappenecker. Dissert. Freiburg 1909.

[2] Lorenz. Zeit. f. phys. Ch. 73. 252. 1910.

Werte von K, die nach jener Formel berechneten. Diese Verhältnisse bei den geschmolzenen Salzen entsprechen genau denjenigen bei reinem Wasser, auf welche Lorenz[1] hingewiesen hat. Lorenz fand, dass die Übereinstimmung zwischen der Grössenordnung der Durchmesser der Atome und derjenigen der Jonen nur bei solchen Jonen hervortritt, welche dem Lösungsmittel fremd sind. Bei den Jonen des Wassers selbst, also bei dem $H^{\cdot}$ und $OH^{\cdot}$-ion versagt die Koinzidenz der aus der Gastheorie und der Wärmebewegung berechneten Jonendurchmesser scheinbar vollständig. Es verhält sich die tatsächliche Beweglichkeit des $H^{\cdot}$ und $OH^{\cdot}$-ionen, als ob eine bedeutend kleinere Kugel, als sich aus der kinetischen Theorie für den Atomdurchmesser berechnet, vorhanden wäre, was aber natürlich nicht wahrscheinlich ist. Lorenz hat weiter die Beweglichkeiten berechnet, welche den $H^{\cdot}$ und $OH^{\cdot}$-ionen zukommen würden, wenn der Radius dieser Atomkugeln von der Gastheorie als gegeben angenommen wird, und zeigt, dass die Beweglichkeiten dieser Jonen nicht wesentlich von denen der andern Jonen abweichen, wenn die Bewegung in Wasser in derselben Weise erfolgen würde, wie die Bewegung der Jonen, welche dem Lösungsmittel fremd sind. Eine mögliche Erklärung dieses Befunds, die Lorenz erwähnt, ist, dass dort, wo die Jonen die Zersetzungsprodukte der Moleküle des Lösungsmittels sind) Leitvermögen der reinen Substanzen) der chemische Austausch in den Mechanismus des Leitvermögens eingreift. Wenn der Austausch eine Beschleunigung der Beweglichkeiten (und daher der Diffusion) hervorbringt, so müsste in konzentrierten Lösungen der Diffusionskoeffizient vergrössert sein.

Auf ein ähnliches Phänomen hat schon Abegg[1] aufmerksam gemacht. Er hat den Fall der Diffusion eines Elektrolyten theoretisch behandelt, in welchem das Lösungsmittel eine konzentrierte Lösung eines anderen Elektrolyten mit einem gemeinsamen Jon ist.

[1] Lorenz. Zeit. f. phys. Ch. 73. 253. 1910.

[2] Abegg und Bose. Zeit. f. phys. Ch. 30. 545. 1899. Auch Arrhenius. Zeit. f. phys. Ch. 10. 51. 1892. Abegg. 11. 248. 1893.

Das System sei das in der folgenden Figur angedeutete:

KA in K′A-Lösung (K• K′• und A′)	K′A-Lösung (K′• und A′)

KA ist die diffundierende Substanz, die in eine Lösung eines anderen Elektrolyten K′A mit dem gemeinsamen Jon A gelöst ist. Die Flüssigkeit, in welche hinein die Diffusion erfolgt, ist ebenfalls eine konzentrierte Lösung von K′A. Abegg hat dann gezeigt, dass die Gegenwart von K′A überall in der gleichen Konzentration den zwischen der „Lösung" und dem „Lösungsmittel" erzeugten elektrostätigen Zug erniedrigt. Es ist nicht mehr ein so grosser beschleunigender oder verzögernder elektrostatischer, auf die Jonen auszuübender Zug notwendig, um Äquivalenz zu erhalten; es genügt, wenn $K^{\bullet} + K'^{\bullet}$ überall dem vorhandenen A′ äquivalent ist.

Es seien die Beweglichkeiten von K•, K′• und A′ resp. gleich u, u′ und v, und es sei $u > v$. Die Konzentrationen seien resp. c, γ und $(c + \gamma)$. Da keine so grosse Kraft mehr die Bewegung von K• oder A′ antreibt oder verhindert, so sind diese Jonen immer mehr bestrebt, sich ausschliesslich unter der Kraftwirkung ihres osmotischen Druckes zu bewegen, der sie proportionell ihren Beweglichkeiten treibt. Daher nähern sich mit Zunahme von γ die relativen diffundierenden Mengen von K• und A′ dem Verhältnis u : v. Wenn $u = v$, so beeinflusst das die Diffusionsgeschwindigkeit nicht, falls aber $u > v$, so leitet Abegg ab:

Geschwindigkeit der Diffusion von K• in eine konz. Lösg. v. K′A

„ „ „ „ K• „ reines Wasser

$$= \frac{\frac{c}{\gamma} + \frac{u' + v}{2v}}{\frac{c}{\gamma} + \frac{u' + v}{u + v}}$$

d. h. die Diffusionsgeschwindigkeit steigt mit zunehmender Konzentration des Jons A′. Denn wenn z. B $\gamma = \infty$ (also der Grenzfall) so ist

$$\frac{\text{Diffusion in konzentrierter Lösung}}{\text{„ „ reines Wasser}} = \frac{u + v}{2v}.$$

Es wurden hierüber einige qualitative Versuche ausgeführt. Zwei ähnliche Diffusionszylinder waren ausgewählt, und in den einen war eine Säule phenolphthaleinhaltigen Wassers, und in den anderen eine Säule konzentrierter Chlorkaliumlösung von gleicher Höhe gebracht, zu welcher auch einige Tropfen Phenolphthalein zugesetzt waren. Unter das Wasser in dem ersten Zylinder war jetzt mittels einer feinen Pipette eine Schicht einer wässrigen Kaliumhydroxydlösung geschichtet; in gleicher Weise wurde unter die Chlorkaliumlösung in dem zweiten Zylinder eine gleich hohe Schicht einer Lösung von Kaliumhydroxyd in konzentrierter Chlorkaliumlösung geschichtet. In dem ersten Falle ist also das Lösungsmittel reines Wasser, im zweiten Kaliumchloridlösung, und in beiden Fällen ist die diffundierende Substanz Kaliumhydroxyd. Man kann nun die Aufwärtsdiffusion der Hydroxylionen verfolgen, indem die darüberliegenden phenolphthaleinhaltigen Flüssigkeitssäulen sich in Gegenwart der OH-ionen rot färben. Es zeigte sich, dass die Ebene der Rotfärbung viel langsamer in dem Zylinder, welcher reines Wasser enthält, steigt, als in dem Zylinder, in welchem Kaliumchloridlösung das Lösungsmittel ist — die Diffusionsgeschwindigkeit ist also grösser in Gegenwart eines Diffusionmediums, welches ein gemeinsames Jon in grosser Konzentration enthält. In der Tat kann also in den wässrigen Lösungen ein analoges Phänomen beobachtet werden — konform mit der Theorie von Abegg.

Durch den vorstehenden Versuch und die obenerwähnten Verhältnisse bei reinem Wasser, ist also die abnorm grosse Diffusionsgeschwindigkeit, welche in der vorstehenden Arbeit gefunden wurde, nicht ohne Analogie. Reines Wasser, konzentrierte Salzlösungen und geschmolzene Salze vereinigen sich zu einer besonderen Gruppe von Elektrolyten, in der die gewöhnlichen Gesetze der Hittorf-Kohlrauschschen Jonenbeweglichkeit und also auch der Diffusion keine Gültigkeit mehr haben. Diese Gruppe von Elektrolyten ist auch die-

selbe, für welche die Gasgesetze und die Gesetze der verdünnten Lösungen keine Anwendung mehr finden.

VIII. Zusammenfassung.

1) Die Diffusionskonstanten von einigen Metallsalzen in geschmolzenen Salzen bei höheren Temperaturen sind ermittelt worden nach der Methode von Graham.

2) Insbesondere sind die Diffusionskoeffizienten von $AgNO_3$, $TlNO_3$, $Ba(NO_3)_2$, $Sr(NO_3)_2$ in geschmolzenen KNO_3 und $NaNO_3$ bestimmt worden; auch bei noch höheren Temperaturen sind die Konstanten der Chloride, Jodide und Bromide von Pb, Ag und Tl in den entsprechenden Alkalisalzen gemessen worden. Von besonderem Interesse sind auch die Bestimmungen der Diffusion von $NaNO_3$, KJ und KBr in KNO_3.

3) Die Temperaturkoefficienten der Diffusionskonstanten für einige Salzpaare sind ermittelt worden, und scheinen kleiner zu sein als die in wässrigen Lösungen unter gewöhnlichen Bedingungen beobachteten.

4) Die gefundenen Werte der Konstanten sind viel grösser als die aus der Gastheorie nach der Einsteinschen Formel berechneten. Diese abnorm rasche Diffusion (und entsprechende grosse Beweglichkeit der Teilchen) entspricht genau der von Lorenz gefundenen anomalen Beweglichkeiten in den Fällen, wo die sich bewegenden Teilchen die Spaltungsprodukte des Lösungsmittels sind.

Es ist mir eine sehr angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Rich. Lorenz, bei dem ich auf dem Züricher Polytechnikum im Wintersemester 1909 und im Laboratorium des Frankfurter Physikalischen Vereins im Sommer 1910 gearbeitet habe, und unter dessen Leitung auch die vorliegende Arbeit ausgeführt wurde, an dieser Stelle für seine liebenswürdige Unterstützung und das stets bewiesene Interesse, meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Frankfurt a. M., Oktober 1910.

Lebenslauf.

Ich, Leonard Hubert Harrison, bin im Jahr 1885 in Neu-Seeland geboren; von 1892 bis 1899 besuchte ich die „Broadfield Public School“ und von 1899 bis 1904 das Gymnasium in Christchurch. Als „University Scholar“ trat ich 1904 in die Neu-Seelander Universität, und als immatrikulierter Student habe ich mich drei Jahre lang mit humanistischen Fächern beschäftigt. 1906 erlangte ich den Grad eines „Bachelor of Arts“. Von Oktober 1906 bis 1909 war ich an der „Victoria University“ in Manchester, wo ich die Vorlesungen der Herren Professoren Dixon und Perkin in Chemie, Schuster und Rutherford in Physik hörte.

Im Juli 1908 erlangte ich den Grad eines „Bachelor of Science“ (Erster Klasse) in Chemie, und in 1909 den Grad eines „Master of Science“ auf Grund einer wissenschaftlichen Arbeit, die im Laboratorium des Prof. Dixons ausgeführt wurde, bei dem ich von Ostern 1908 bis Juli 1909 als Privat-Assistent tätig war.

Im Oktober 1909 liess ich mich an der Universität Zürich immatrikulieren, wo ich im Laboratorium des Polytechnikums unter der Leitung des Herrn Prof. Dr. Lorenz die vorliegende Arbeit begann. Die Arbeit wurde abgeschlossen in dem Laboratorium des Physikalischen Vereins und der Akademie in Frankfurt am Main.